This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275192 4

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1900.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1900.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XX.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1900

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

SUR UNE MÉTHODE GÉNÉRALE POUR LE DOSAGE DES DIVERS CORPS SIMPLES CONTENUS DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Le dosage des éléments multiples contenus dans les composés organiques a été effectué jusqu'à ces derniers temps par des voies et méthodes diverses, souvent longues et compliquées, mais dont la complication résulte de la nécessité de détruire complètement, et d'ordinaire progressivement, le composé, par l'action de la chaleur et de divers réactifs oxydants, tels que l'oxyde de cuivre, les alcalis, le chlorate, ou l'azotate de potasse, etc.

Je crois utile de rappeler que j'ai exposé une méthode générale, plus simple et plus rapide dans la plupart des cas, méthode fondée sur les procédés mêmes que j'emploie pour les études calorimétriques. Je réunirai ici les résultats que j'ai observés, depuis vingt années, dans les analyses qui ont suivi les déterminations calorimétriques; ces analyses ayant leur caractère propre et indépendant de la Thermochimie.

En effet, la destruction du composé organique peut être accomplie, d'un seul coup et d'une façon instantanée, par l'emploi de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, dans la bombe calorimétrique; de façon à ramener le problème

des dosages d'éléments aux conditions d'une analyse purement minérale. C'est d'ailleurs ce que j'ai signalé à différentes reprises, dans le cours de mes recherches sur la chaleur de combustion à volume constant des composés organiques, recherches qui remontent à 1881. Les procédés par lesquels je mesure cette chaleur reposent sur une combustion totale, dont les produits formés en vase complètement clos se prêtent parfaitement à des dosages. L'opération de la combustion instantanée demeure la même lorsqu'on l'accomplit pour elle-même, directement; ce qui la rend plus prompte, je veux dire sans qu'il soit nécessaire de l'exécuter en plongeant la bombe dans un calorimètre. Dans certains cas, on peut ajouter à l'avance dans la bombe certaines matières qui facilitent les analyses ultérieures. La combustion enfin s'exécute avec une égale facilité sur les gaz, sur les liquides, sur les solides, volatils ou non, en observant les conditions décrites dans mon *Traité pratique de Calorimétrie chimique*.

Rappelons brièvement quels sont les corps simples que j'ai dosés par cette méthode.

1. Le *carbone* se dose en le pesant sous la forme unique d'acide carbonique, que l'on extrait avec la pompe (extractions et rentrées d'air) (*Traité pratique de Calorimétrie chimique*, p. 180). J'ai exécuté un grand nombre de fois cette opération, principalement sur les gaz. Ce dosage est facile et rapide, pourvu que les pompes et appareils d'extraction et de récolte de l'acide carbonique (potasse, par exemple, ou chaux sodée) aient été montés à l'avance, en vue d'une série d'analyses semblables.

2. L'*hydrogène* se dose à l'état d'eau. Mais ce dosage exige l'emploi initial d'oxygène rigoureusement sec, et l'échauffement consécutif de la bombe dans une étuve, de façon à réduire l'eau intérieure en vapeur, que l'on entraîne par une suite d'extractions et de rentrées d'air : ce qui rend l'analyse assez délicate et pénible.

3. Le dosage de l'*azote* en volume est également pénible, à cause de l'impureté de l'oxygène qui exige une mesure spéciale de l'azote préexistant. Cependant, en somme, l'opération n'est pas plus longue qu'un dosage en volume par la méthode Dumas. En tous cas le principe en est aisé à énoncer.

4. Au contraire, les dosages du *soufre* et du *phosphore* sont faciles et rigoureux; je les ai décrits, en détail, dans plusieurs Mémoires. Ils exigent souvent, le premier surtout, l'addition d'une certaine dose d'un corps combustible, tel que le camphre ou la naphtaline : ce qui ne complique en rien ni le dosage du soufre, susceptible d'être exécuté immédiatement à l'état de sulfate de baryte; ni le dosage du phosphore, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, ou autre.

5. Le dosage du *chlore* s'effectue sous forme d'acide chlorhydrique, transformable en chlorure d'argent. Le composé chloré organique doit être, dans plusieurs cas, additionné avant la combustion de camphre ou de naphtaline. J'ai dit ailleurs comment, pour les expériences calorimétriques, on opère en ajoutant à l'avance dans la bombe 20^{cc} à 25^{cc} d'une solution titrée d'acide arsénieux, dissous à la faveur de l'acide chlorhydrique. Pour pouvoir procéder au dosage du chlore, dans ces conditions, il est donc nécessaire de doser au préalable très exactement l'acide chlorhydrique contenu dans la solution arsénieuse. J'ai donné plusieurs exemples de la transformation totale du chlore en acide chlorhydrique dans ces conditions, même avec les composés les plus riches en chlore, tels que le perchlorure de carbone et la benzine perchlorée.

Mais ces complications sont inutiles, lorsqu'on ne se propose pas de faire une détermination calorimétrique simultanément. Il suffit d'introduire au préalable dans la bombe, en proportion convenable, une dissolution aqueuse d'arsénite de soude, ou de sulfite de soude, ou de tout

autre composé exempt de chlorure, mais susceptible de ramener la petite quantité de chlore libre, qui pourrait se produire dans les combustions, à l'état de chlorure alcalin, ou d'acide chlorhydrique. Dans tous les cas, il est bon de vérifier qu'il n'y a pas de chlore libre, au sein des gaz qui s'échappent de la bombe, lorsqu'on ouvre le robinet après la combustion. Cela se constate par l'odeur, et mieux en faisant passer lentement ces gaz à travers *quelques centimètres cubes* d'une solution aqueuse d'indigo, *aussi légèrement teintée que possible*.

6. Le dosage du *brome* s'effectue de la même manière, mais avec un tour de main, peu convenable dans les essais calorimétriques, quoique excellent pour les cas où il s'agit d'un dosage pondéral. En effet, lorsqu'on brûle un composé bromé (additionné au besoin de camphre ou de naphtaline) dans la bombe calorimétrique, en présence d'eau ou d'une dissolution aqueuse qui contient de l'acide arsénieux, par exemple; le brome ne passe presque jamais entièrement du premier coup à l'état d'acide bromhydrique pur; une portion demeurant à l'état de perbromure d'hydrogène, dans les gouttelettes projetées sur les parois. La tension du brome étant presque nulle dans ce perbromure, il n'est pas réabsorbé par la liqueur réductrice placée au fond, du moins pendant la durée des quelques minutes consacrées à l'expérience. Cependant sa transformation totale en acide bromhydrique est facile et immédiate, à la condition de prendre la bombe à la main et de l'agiter fortement, ainsi que nous l'avons vérifié expressément.

A la vérité, cette opération exclut toute mesure calorimétrique rigoureuse; mais elle n'entrave en rien le dosage final du brome à l'état de bromure d'argent. On opère d'ailleurs soit en présence d'un arsénite, soit en présence d'un sulfite alcalin.

7. Le dosage de l'*iode* est également facile, quoique un peu plus long.

Cet élément est mis en liberté, entièrement ou presque entièrement, suivant les cas, dans les combustions par l'oxygène comprimé. Si le corps combustible est trop pauvre en carbone, on y ajoute du camphre ou de la naphtaline; ce qui est rarement nécessaire, l'iode ne diminuant pas par sa combinaison l'énergie des systèmes carbonés au même degré que le chlore.

Mais il faut certaines précautions pour le dosage, en raison de la tension de vapeur de l'iode.

A cet effet, après refroidissement complet, on fait écouler les gaz, en raison de leur excès de pression, à travers une dissolution d'acide sulfureux, ou de sulfite alcalin. On poursuit même cet écoulement sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, à l'aide d'une pompe à gaz; toujours en conduisant d'abord les gaz à travers la solution sulfureuse. On rétablit alors la pression atmosphérique; ce qui fait pénétrer une partie de l'acide sulfureux dans la bombe et ramène l'iode à l'état d'acide iodhydrique.

On réunit enfin toutes les liqueurs, on lave la bombe et l'on dose l'iode sous forme d'iodure d'argent.

8. Le dosage des *métaux* s'effectue aisément, les combustions étant tantôt totales directement, tantôt rendues totales par une addition de camphre.

Par exemple, le picrate de potasse détone et brûle dans l'oxygène comprimé, en laissant du carbonate de potasse (en partie bicarbonaté). On rassemble ce dernier par des lavages et l'on y dose la potasse sous forme de sulfate.

Les sels alcalins et terreux brûlent en laissant des carbonates, ou des oxydes, que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, etc.

Les métaux proprement dits laissent, suivant les cas, un oxyde, de composition variable, si le métal est suroxydable (le cuivre par exemple), ou bien un métal libre. On

ramène le tout à l'état uniforme le plus convenable pour le dosage de chaque métal.

Par exemple, le zinc laisse de l'oxyde de zinc, dosable sans difficulté, comme nous l'avons vérifié avec le lactate de zinc.

Le fer seul ne peut être dosé par cette voie, en raison de l'emploi de la spirale de ce métal, qui allume le mélange combustible. A la vérité, on pourrait déduire le poids du métal correspondant. Mais il est préférable dans ce cas de déterminer la combustion par l'emploi d'un fil de platine rougi. La combustion laisse d'ailleurs de l'oxyde magnétique, difficile à redissoudre pour le dosage final. Cependant on y parvient au moyen de l'acide chlorhydrique concentré.

L'argent, dans nos essais, est demeuré réuni en un globule, au fond de la petite capsule de platine qui contenait la matière; on le redissout par l'acide azotique.

Dans les cas de ce genre, on a à redouter la formation d'alliages du platine. On y obvie en opérant la combustion dans un petit creuset de biscuit que l'on a scié par le milieu, afin de n'en mettre que la moitié dans la bombe.

Le mercure se disperse, en se volatilisant sur les parois de la bombe; on doit le récolter au moyen de l'acide azotique, ce qui n'offre aucune difficulté, etc.

J'ai cru devoir entrer dans ces détails pratiques, afin de montrer la généralité de la méthode. En somme, le dosage des métaux dans la bombe est ramené à des conditions analogues à celles du dosage par incinération, l'emploi de la méthode nouvelle étant particulièrement avantageuse et préférable pour le dosage des métalloïdes.

SUR L'EXPLOSION DU CHLORATE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

Le chlorate de potasse est un composé endothermique, à partir de l'oxygène et du chlorure de potassium; car la transformation inverse

$$ClO^3K = KCl + O^3 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 11^{Cal},9$$

en développant $33^{lit},5$ d'oxygène, soit pour 1^{gr} :

$$97^{cal} \text{ et } 273^{cc}.$$

Cependant le chlorate de potasse n'est pas classé ordinairement parmi les corps explosifs. Il ne détone pas sous l'influence d'un échauffement progressif, bien qu'il se décompose avec une vitesse et une élévation de température qui peut aller jusqu'à l'incandescence, lorsqu'on opère dans une petite cornue chauffée à feu nu et contenant une centaine de grammes.

J'ai reconnu qu'on peut le faire détoner sous la pression ordinaire, en vase ouvert et dans un gaz inerte, en opérant conformément à une méthode, ou plutôt à un principe que j'ai signalé il y a longtemps, comme applicable en général aux réactions des systèmes exothermiques : je dis aux réactions qui conservent leur signe et leur valeur approchée lorsqu'on élève la température du système. Il suffit de placer ce dernier brusquement *dans une enceinte portée à l'avance et maintenue à une température notablement plus élevée que celle de la décomposition commençante*. Il faut d'ailleurs que la masse de la matière qui constitue cette enceinte soit assez considérable pour que l'introduction de la quantité de matière décomposable (supposée introduite en la prenant à la température ordi-

naire) soit trop faible pour abaisser sensiblement la température générale du milieu.

J'ai montré (¹) comment on peut faire détoner ainsi l'acide picrique, composé qui brûle cependant tranquillement lorsqu'on le fait fondre dans une capsule chauffée sur un bec de gaz et qu'on l'enflamme au contact de l'air.

Or la même expérience, c'est-à-dire l'explosion, réussit avec le chlorate de potasse. Pour la réaliser, il suffit de prendre un tube de verre, fermé par un bout, d'un diamètre de 25^{mm} à 30^{mm}; on le fixe à l'aide d'un support convenable et on l'échauffe presque verticalement, en le maintenant enveloppé par la flamme d'un gros bec de gaz, sur une longueur de 50^{mm} à 60^{mm}, jusqu'à ce que le fond du tube et cette longueur du tube aient été portés à la température du rouge visible, sans cependant fondre le tube.

D'autre part, on a disposé à l'avance l'extrémité, amincie en forme de gros fil, d'une baguette de verre; on l'a trempée ensuite, à plusieurs reprises, dans une masse de chlorate de potasse pur, fondue au préalable dans une capsule de porcelaine, puis on l'a laissée refroidir jusqu'à ce qu'elle commence à se solidifier. On opère de façon à accumuler quelques décigrammes du sel solidifié sur l'extrémité de ce fil de verre, en forme de paquet ovoïde.

Quand le tube de verre est bien rougi, on saisit la baguette de verre et on l'introduit dans le tube, en rapprochant le chlorate de potasse du fond, à 10^{mm} environ, avec la précaution qu'il ne touche le tube en aucun point. Au bout de quelques instants, ce chlorate de potasse se liquéfie sous l'influence du rayonnement des parois du tube et de la flamme enveloppante, et il s'écoule goutte à goutte, lentement, en tombant sur le fond du tube maintenu au rouge. Chaque goutte fait explosion, à l'instant où elle arrive au contact du verre, avec un bruit très net et une

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVI, p. 23; 1889.

fumée blanche, formée de poussière et de vapeur de chlorure de potassium. Mais l'explosion ne se propage pas à la portion de sel liquide, qui est demeurée à la surface du fil de verre. Le bruit de l'explosion est net, brusque, quoiqu'un peu prolongé, à la façon de celui d'une poudre lente.

Cette expérience est facile à réaliser. Elle est la même que celle de la détonation de l'acide picrique. L'une et l'autre s'exécutent au sein d'un gaz inerte; car je l'ai faite dans l'azote avec l'acide picrique, et la détonation du chlorate de potasse a lieu au sein de l'air dans les conditions que je viens de décrire.

L'acide picrique détone encore mieux, si l'on opère dans l'air ou dans l'oxygène, comme on devait s'y attendre, parce que la chaleur de sa combustion totale s'ajoute à celle de sa décomposition pyrogénée.

Le chlorate de potasse détone également mieux, si on le chauffe dans une flamme hydrocarbonée, son oxygène se combinant en partie avec le carbone et l'hydrogène, en donnant lieu à un nouveau dégagement de chaleur : cette observation est citée dans un rapport récent et fort intéressant du colonel Ford, inspecteur en chef des explosifs, rapport relatif à une explosion survenue en 1899, en Angleterre, dans une fabrique de chlorate de potasse. Mais cette dernière observation ne suffirait pas à prouver que le chlorate de potasse pur soit explosif *par lui-même et sans l'intervention d'aucun corps combustible*. La présence de ce dernier, même en petite quantité, concourt à déterminer d'une manière plus prompte et plus facile l'explosion du chlorate lui-même.

C'est ici le lieu de faire observer que les conditions précises des expériences que je viens de rappeler sur l'acide picrique et sur le chlorate de potasse sont susceptibles, à la rigueur, d'être réalisées dans un grand incendie affectant le toit ou les parois d'un magasin, renfermant une masse considérable d'acide picrique, ou de chlorate de potasse.

Je citerai comme exemple l'explosion récente, mentionnée plus haut, de 156 tonnes de chlorate de potasse, embarillé dans des tonneaux de bois, à la fabrique nommée *Kurtz Chemical Works* de la *United Alkali C° Ld,* au bourg de Sainte-Hélène (Londres). Cette explosion a tué 5 hommes, en a blessé 40 à 50, et elle a amené des destructions de bâtiments considérables. Elle paraît avoir réalisé sur une grande échelle les circonstances que je décris ici. L'explosion du chlorate de potasse a été d'ailleurs facilitée, dans ce cas, par la combustion du bois des tonneaux, comme elle l'est par la flamme d'un gaz combustible.

On pourrait citer également des exemples, intermédiaires en quelque sorte, de l'exaltation des propriétés explosives, produite par des circonstances analogues. Tel est le cas de la dynamite : répandue sur une table, en couche mince, elle brûle à peu près sans danger. Mais il en est autrement si l'on enflamme une masse un peu considérable de dynamite, et surtout si on l'échauffe avec le concours d'un bourrage préalable, même sans détonateur.

Ces phénomènes doivent être également rapprochés de la détonation de l'acétylène, laquelle n'a pas lieu par simple échauffement sous la pression atmosphérique, à l'air libre; mais elle se produit dès que la condensation du gaz, sous des pressions doubles ou davantage, permet à la température développée par la décomposition provoquée sur un point, — sans être abaissée à mesure par mélange, convection, conductibilité, ou rayonnement, — de s'élever toujours davantage.

Dans le cas de ce genre, la température croissant sans que son accroissement soit limité par dissociation ou changement d'état physique, la vitesse de la réaction, combinaison ou décomposition, varie de son côté, suivant une loi que j'ai reconnue comme une fonction exponentielle de la température. Il y a là certaines propriétés générales des

corps explosifs, qui entrent en jeu avec une facilité inégale, suivant leur nature individuelle, mais qu'il est necessaire de ne jamais oublier dans leur emploi industriel ou militaire.

SUR LA VITESSE DE DÉTONATION DE L'ACÉTYLÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET LE CHATELIER.

Nous avons étudié la vitesse de propagation de la détonation de l'acétylène pur sous différentes pressions, et dans des conditions diverses : cette étude est intéressante, à la fois au point de vue de la théorie de la propagation des réactions physico-chimiques dans les gaz, et au point de vue des règles de l'emploi de ce gaz pour l'éclairage. Les expériences ont été exécutées au printemps 1898. Indiquons d'abord les procédés expérimentaux, en y joignant quelques figures.

L'acétylène était contenu dans des tubes de verre horizontaux, longs de 1^{m}, d'un diamètre intérieur compris entre 2^{mm} et 6^{mm}, et d'une épaisseur comparable à ce diamètre. L'une des extrémités est close, l'autre rodée et ajustée, à l'aide d'un joint en caoutchouc comprimé, avec une pièce de fer : ce qui permet l'introduction du gaz au sein du tube vidé à l'avance par un jeu de trompe.

Le gaz était introduit sous diverses pressions, qui ont varié de 5^{kg} à 36^{kg} (ou atmosphères). Ce gaz contenait, d'après analyse, 98 pour 100 d'acétylène.

L'allumage se faisait électriquement, dans la pièce de fer, à l'aide d'une amorce de fulminate, ou de poudre chloratée (sulfure d'antimoine et graphite), pesant en général de 1 à 4 centigrammes. Les amorces plus fortes doivent être évitées, parce qu'elles sont susceptibles de

donner lieu à des mouvements ondulatoires violents, attribuables à l'action impulsive de l'amorce et non à la détonation même; mouvements dont la vitesse est tantôt moindre, mais souvent beaucoup plus considérable que celle de la propagation de la détonation véritable.

Dans un certain nombre d'expériences, afin d'éliminer l'influence de la période initiale et variable (1) de propagation, on a fait précéder le tube de verre d'un tube de fer long de $1^m,50$, à l'entrée duquel on déterminait l'allumage.

L'enregistrement des phénomènes avait lieu par la méthode photographique, qui permet d'en suivre exactement toutes les phases, du moins tant que les gaz enflammés demeurent lumineux.

Dans les expériences de MM. Berthelot et Vieille sur l'onde explosive, les durées étaient estimées à l'aide d'un chronographe, d'après les intervalles de rupture de courants électriques traversant des bandes minces d'étain, disposées au travers des tubes; ce qui permet d'opérer sur de grandes longueurs, 42^m par exemple (2). La méthode photographique, telle que nous l'appliquons, s'applique à des longueurs beaucoup moindres : mais elle montre le phénomène dans sa continuité et en enregistre tous les détails.

Voici comment nous avons opéré :

Vis-à-vis du tube de verre horizontal, à une distance de 8^m environ, était disposé un appareil photographique. La plaque et sa lentille étaient fixées sur un cadre vertical à coulisses, le long duquel elle tombait, à l'instant même de l'allumage électrique de l'amorce. La vitesse de chute était de $8^m,30$ par seconde, enregistrée sur la plaque même.

---

(1) BERTHELOT, *Force des matières explosives*, t. I, p. 160.
(2) Même Ouvrage, 137.

L'image de la flamme qui parcourt le tube s'enregistre ainsi sur la plaque, sous la forme d'une ligne plus ou moins courbe (*fig.* 1).

Les clichés ont été agrandis, dans la proportion de 1 à 3, de telle sorte que l'échelle des temps était de 25^{mm} pour un millième de seconde.

Fig. 1.

L'inclinaison de la tangente (empirique) à cette courbe, en un point donné, permet de calculer la vitesse de propagation de l'explosion en ce point. Dans le cas d'une vitesse

Fig. 2.

uniforme, on obtient une ligne droite, plus ou moins inclinée sur l'axe horizontal (*fig.* 2).

Tel est le cas de la combustion d'un mélange d'acétylène et d'oxygène, $C^2H^2 + 3O^2$, sous la pression atmosphérique. L'existence de l'onde explosive se traduit par une ligne droite dont l'inclinaison représente, dans la figure ci-jointe, une vitesse de 2300^m par seconde.

Ce procédé enregistre, non seulement la propagation de la flamme, mais aussi certains mouvements ondulatoires de retour, à partir de l'extrémité opposée à celle où a lieu l'inflammation : du moins toutes les fois que le tube n'est pas brisé, et jusqu'à l'instant où les gaz refroidis cessent d'être lumineux. Une semblable onde de retour, de vitesse égale à 1150^m, se lit en effet sur le cliché précédent.

Dans tous les cas où le tube est brisé au cours de l'explosion, sa fracture, ou plutôt sa pulvérisation explosive, se propage en sens inverse et revient à l'origine du tube de verre; le phénomène étant enregistré fidèlement, ainsi que sa vitesse relative.

A ce moment, d'ailleurs, le carbone, préalablement mis à nu dans le tube, brûle au contact de l'air, en donnant lieu à des colonnes incandescentes qui partent du tube éclaté.

C'est ce que montre, par exemple, le cliché N (*fig.* 1); la vitesse de propagation relative à l'acétylène pur, comprimé préalablement à 24^{atm}, suit une marche asymptotique. Le tracé supérieur représente la propagation de l'inflammation dans l'air, pendant la rupture du tube.

La combustion du carbone est beaucoup plus lumineuse que la détonation de l'acétylène, celle-ci fournissant bien moins de lumière que la combustion d'un mélange gazeux qui ne dégage pas plus de chaleur : ce qui s'explique, si l'on observe que le carbone précipité, lors de la détonation de l'acétylène, arrête la lumière provenant des couches centrales. La couche refroidie au contact des parois du tube concourt seule à la lumière aperçue du dehors.

Comme contre-épreuve, nous avons cru utile d'exécuter d'abord quelques essais avec des mélanges d'acétylène et

d'oxygène, afin de vérifier les caractères de l'image produite par l'onde explosive. Cette onde, comme on le sait, ne s'établit régulièrement qu'à partir d'une certaine distance de l'origine de l'inflammation. Au delà on doit obtenir, et l'on obtient, en effet, comme nous l'avons vérifié, une droite régulière, c'est-à-dire une vitesse de propagation uniforme : c'est ce que montre le cliché X (*fig.* 2).

Ce point une fois bien vérifié, nous avons étudié la détonation de l'acétylène pur, sous différentes pressions. Dans tous les cas, nous avons observé une vitesse croissant au fur et à mesure de la propagation de la flamme. La rupture du tube survient en général avant que l'on ait obtenu une période de vitesse tout à fait uniforme. Toutefois, la progression des vitesses suit des marches bien différentes, même avec un gaz également comprimé et un mode d'inflammation en apparence semblable; cette diversité paraît dépendre de ce qui se passe au voisinage de la région initiale d'inflammation, c'est-à-dire de la mise en train de la détonation. Elle est comprise entre deux limites, que nous allons d'abord décrire.

Dans le plus grand nombre des cas la courbe prend presque aussitôt une marche asymptotique ou, plus exactement, sa tangente, au bout d'un trajet fort court, diffère peu de la valeur qu'elle a acquise vers la fin du trajet; en somme, celui-ci tend à être presque rectiligne, on le voit sur le cliché N (*fig.* 1). Ce sont évidemment les meilleures déterminations. Seulement, au point final, au moment de la rupture des tubes, la vitesse exprimée par la tangente devient parfois beaucoup plus forte. Mais la valeur obtenue à ce moment ne peut plus être regardée comme régulière.

En effet, la vitesse du gaz comprimé, qui s'échappe alors, sous la pression atmosphérique, du tube brisé, s'ajoute dans une certaine mesure à celle de la propagation de la flamme enregistrée; en même temps, la combustion immédiate de ce gaz au contact de l'air développe

une lumière plus éclatante, qui masque en partie la fin du premier phénomène.

Donnons quelques exemples de cas le plus circonstancié d'après l'expérience (N) :

Diamètre intérieur du tube, 3^{mm};

Épaisseur, $3^{mm},5$;

Pression initiale de l'acétylène dans ce tube, 24^{kg};

Détonation provoquée par une amorce de poudre chloratée pesant $0^{gr},04$.

La vitesse de la lumière de détonation a varié assez rapidement pendant le premier cinquième du parcours. Au delà, entre ce point et le voisinage de la rupture, la vitesse a présenté une valeur moyenne de 1450^{m} par seconde. Mais, dans les derniers centimètres qui précèdent immédiatement la rupture, la tangente à la courbe enregistrée semblait répondre à 2160^{m}, la flamme extérieure résultant de l'échappement du gaz au lieu d'éclatement masquant en partie la lumière intérieure. Il est clair que cette dernière valeur est incertaine.

Dans des cas assez multiples les variations ont été beaucoup plus prononcées pendant tout le cours de la détonation. Ainsi, dans l'expérience (II), exécutée dans un tube de diamètre intérieur égal à 4^{mm}, rempli d'acétylène sous une pression de 15^{kg}, la courbe s'élève d'abord presque verticalement, puis un peu inclinée : de telle sorte qu'entre les longueurs $0^{m},10$ et $0^{m},40$ la vitesse moyenne est seulement de 64^{m};

Elle croît rapidement.

Entre $0^{m},80$ et 1^{m}, la vitesse moyenne atteint 1320^{m}.

Le tube a éclaté seulement après qu'il avait été entièrement parcouru par la flamme. Son éclatement s'est propagé en arrière avec une vitesse à peu près uniforme de 1200^{m} par seconde.

Citons encore l'expérience suivante, exécutée avec un tube de diamètre égal à 4^{mm}, rempli d'acétylène sous une pression initiale de 21^{kg}. Pendant les trois premiers quarts

du trajet, la vitesse moyenne estimée à $0^m,25$ de l'origine était 182^m.

A $0^m,50$, elle a atteint 1693^m.

Mais le tube a éclaté vers ce point. La détonation ne s'est pas propagée en avant dans le tube, au delà de l'éclatement; tandis que l'explosion du tube s'est propagée en arrière, avec une vitesse de 1500^m environ par seconde.

L'expérience suivante (C) a fourni une variation plus lente (20^{kg})

De	$0,10$	à $0,20$	587^m
	$0,20$	à $0,50$	1021
	$0,50$	à $0,65$	1518

Fig. 3.

Au delà l'image de la flamme est en partie masquée par l'éclatement du tube.

Donnons encore le cliché de l'expérience A (*fig.* 3).

Pression, 21^{kg};

Diamètre du tube, 6^{mm};

Épaisseur, 3^{mm}.

La variation est fort rapide : au moment de l'éclatement du tube elle était voisine de 1265^{m} par seconde. Cet éclatement a eu lieu à moitié longueur, et elle a arrêté la détonation.

Voici la liste des expériences réalisées. On donnera seulement la valeur de la vitesse à peu près régulière de détonation dans la dernière région, à quelque distance du point de rupture :

	Pression initiale.	Vitesse.	Observations.
	kg	m	
(L)....	5	1050	La variation de la courbe est lente.
(P)....	10	1010	Courbe presque rectiligne.
(M)...	10	1100	Tracé à peu près régulier, presque rectiligne. L'allumage a eu lieu à l'extrémité d'un tube de fer de $1^{m},50$, précédant le tube de verre; le tube de fer a crevé à son raccord avec le verre.
(I)....	10	1080	
(K)....	10	1030	Tracé peu régulier, sans variation trop rapide. Rupture à $0^{m},50$ de l'origine.
(U)...	10	1190	Tracé sensiblement rectiligne. Tube de fer de $1^{m},50$.
(G)....	12	1280	Tracé irrégulier, sans variation trop rapide.
(H)....	14	1210	Tracé à peu près rectiligne. Tube de fer de $1^{m},50$.
(H)....	15	1320	Variation de la courbe extrêmement rapide.
(A_3)...	17	1230	
(T)....	18	1210	
(C)....	20	1500	Tracé presque rectiligne.
(O)....	21	1400	Tracé à peu près régulier.
(A)....	21	1265	Variation de la courbe extrêmement rapide. Éclatement à $0^{m},50$.

(I).....	21	1693?	Même observation. Même éclatement.
(N)....	24	1450	Tracé régulier et asymptotique.
(E)....	24	1260	Variation de la courbe extrêmement rapide. Éclatement à $0^{m},50$.
Vers...	30	1600 env.	

Nous avons reproduit tous les résultats observés avec exactitude. Mais il semble que l'on doive en écarter ceux où la variation de la courbe a été très rapide et s'est prolongée jusque vers la fin; quoique, à ce moment, les écarts avec ceux observés pour des courbes plus régulières ne soient pas extrêmement grands.

En raison de ces variations et de la brièveté de l'espace parcouru, ce genre d'expériences ne comporte pas la même précision que les mesures faites sur la vitesse de l'onde explosive dans les mélanges de gaz combustibles et d'oxygène, par d'autres méthodes et dans des tubes parfois quatre-vingts fois aussi longs.

Quoi qu'il en soit, d'après le Tableau précédent, la propagation de la détonation de l'acétylène s'effectue avec une vitesse qui croît avec la pression, soit de 1000^{m} à 1600^{m} par seconde, lorsque la pression passe de 5^{kg} à 30^{kg}.

La propagation de la détonation s'est toujours effectuée avec une vitesse croissante, sans être encore réduite cependant à cette uniformité observée dans les systèmes gazeux formés de corps combustibles et d'oxygène.

Sans doute, la longueur des tubes était trop petite pour assurer une semblable uniformité. Mais il y a aussi d'autres différences essentielles.

Des caractères de l'onde explosive.

C'est ici le lieu d'insister sur les caractères fondamentaux de l'onde explosive, lesquels la distinguent de l'onde sonore et plus généralement des ondes provoquées au sein

d'un fluide par une impulsion originelle unique et non renouvelée. La vitesse de ces dernières ondes est fonction de l'énergie de l'impulsion première : l'onde qui se propage possède une force vive limitée, définie par cette vitesse et la masse de la matière en mouvement comprise dans la longueur d'une onde. Cette force vive initiale de la masse fluide ne peut aller qu'en diminuant, par suite de la communication du mouvement aux corps environnants. Elle est, en général, trop petite pour élever par compression la température du fluide vibrant jusqu'au degré où il deviendrait lumineux.

L'onde explosive répond à des phénomènes tout différents. L'impulsion originelle détermine dans le fluide qui la subit une transformation chimique, développant une force vive incomparablement plus grande et qui croît continuellement à mesure que l'onde se propage, car le nombre des molécules qui en sont animées *simultanément* va sans cesse en augmentant. Une portion de la force vive emmagasinée par la matière comprise dans une longueur d'onde est employée à reproduire, sur la tranche de matière suivante, les conditions mécaniques et, spécialement, la compression qui provoquent la transformation chimique de cette tranche. Une autre portion de la force vive se manifeste sous forme de chaleur, qui rend lumineux les gaz résultant de la transformation. Par suite, l'énergie totale, évaluée à la fois sous forme de mouvements mécaniques et de chaleur, croît continuellement à mesure que l'onde se propage, et cela proportionnellement à la masse chimiquement transformée. Celle-ci conserve son éclat lumineux jusqu'au moment où la chaleur qu'elle renferme a été en partie dissipée, en se répartissant dans les corps environnants, par conductibilité, rayonnement, convection ; dans le cas d'explosion, on doit ajouter : par détente subite des gaz comprimés.

En ce qui touche la détonation de l'acétylène, comparée

à celle des mélanges combustibles, il convient d'expliquer comment les conditions de répartition de la chaleur entre les produits, ainsi que les conditions de propagation de l'onde elle-même ne sont pas exactement comparables avec celles d'un mélange gazeux fournissant uniquement des produits gazeux. En effet, au sein d'un mélange gazeux homogène, l'onde explosive se produit dans un système dont toutes les molécules tendent à être animées d'une même force vive, incessamment régénérée par le fait même de la transformation chimique. Les réactions de compression et de dilatation, tant au point de vue calorifique qu'au point de vue dynamique, s'effectuent sur tous les corps mis en présence suivant les mêmes procédés, en raison de l'état gazeux qui leur est commun. Or, il en est autrement de la détonation de l'acétylène, car elle développe un mélange de deux éléments dont l'état physique est dissemblable : l'un gazeux, l'hydrogène, qui obéit aux lois thermodynamiques des fluides élastiques ; l'autre solide, le carbone, presque incompressible et fonctionnant à peu près à la façon d'un gaz supposé réduit à son covolume : par conséquent le carbone est incapable d'emmagasiner la force vive, comme le ferait un gaz dans son état de fluide élastique.

Ce n'est pas tout : un semblable système, de constitution essentiellement hétérogène, ne saurait conserver son homogénéité ; les communications de chaleur et de force vive s'y font suivant de tout autres lois que dans un système entièrement gazeux.

En raison de ces circonstances, l'onde explosive de l'acétylène ne saurait présenter exactement les mêmes caractères que celle d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, ou de tout autre mélange gazeux combustible. On trouve à cet égard une indication remarquable dans le caractère éminemment brisant de l'explosion de l'acétylène, aucun tube de verre n'y ayant résisté au delà d'un

mètre et le plus ordinairement d'un demi-mètre de longueur, lors de nos expériences. Au delà ils ont été constamment pulvérisés ; tandis que nous avons pu faire détoner les mélanges d'oxygène et d'acétylène, pris à diverses pressions, sous les mêmes longueurs, les tubes de verre ayant d'ordinaire résisté. Il en était de même pour le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène sous une longueur de tube de verre de 43^m, dans les expériences de MM. Berthelot et Vieille.

Cette différence s'explique si l'on remarque que les combustions d'hydrogène et de gaz hydro-carbonés, mêlés d'oxygène produisent de l'eau et de l'acide carbonique, en partie dissociés au moment et à la température de l'explosion, et complétant progressivement leur combinaison et les phénomènes thermodynamiques dont elle est accompagnée, pendant les premiers instants du refroidissement, ce qui tempère la violence du choc initial ; tandis que la détonation de l'acétylène le résout brusquement et du premier coup en carbone et hydrogène libres.

En définitive, on voit, par ces développements, que la propagation de l'explosion dans un gaz composé endothermique, tel que l'acétylène, réduit par là en ses éléments, peut avoir lieu avec une vitesse de 1000^m à 1600^m par seconde, en vertu des mêmes transformations thermodynamiques et chimiques qui provoquent la production de l'onde explosive : elle présente des caractères du plus haut intérêt pour les théories générales de la Mécanique chimique.

ÉTUDES SUR LE TRIMÉTHYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

Le triméthylène et le propylène fournissent l'exemple rare de deux corps isomères gazeux à la température ordinaire : leur condensation et leurs réactions chimiques sont semblables ; mais la chaleur de formation par les éléments est fort inégale (¹) :

$-9^{Cal},4$ pour le propylène ;

$-17^{Cal},1$ pour le triméthylène.

Ainsi que la chaleur dégagée par la combinaison de ces deux gaz, tant avec le brome sec :

$+29^{Cal},1$ pour le propylène ;

$+38^{Cal},5$ pour le triméthylène ;

Qu'avec l'acide sulfurique :

$+16,7$ pour $1\frac{1}{2}SO^4H^2$ avec le propylène ;

$+25,5$ avec le triméthylène ;

Et avec l'eau :

$+16,5$ alcool du propylène ;

$+26,5$ alcool du triméthylène.

Ces trois dernières inégalités, de signe contraire avec la première, ont pour effet de ramener les dérivés isomériques de même fonction à des chaleurs de formation par les éléments presque identiques.

J'ai traduit ces phénomènes et caractérisé la relation thermique qui existe entre le propylène et le triméthylène, en les regardant comme représentant un genre nouveau d'isomérie, l'*isomérie dynamique*, isomérie qui existe aussi avec des caractères similaires pour le térébenthène (²).

(¹) *Thermochimie, Données numériques*, t. II, p. 407.

(²) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XXIII, p. 541, 544, 556.

On voit par là quel intérêt présente l'étude de ces deux carbures d'hydrogène : leur différence apparente, la plus saillante à première vue, est celle de la vitesse avec laquelle ils entrent en combinaison ; cette vitesse étant notablement moindre pour le triméthylène que pour le propylène, malgré la relation contraire entre les quantités de chaleurs dégagées. Mais, en général, il n'existe aucun rapport nécessaire entre la chaleur dégagée et la vitesse de combinaison.

Au contraire, on peut dire que la transformation du triméthylène en propylène, devant être accomplie avec dégagement de chaleur ($+7^{Cal},7$), est possible directement ; tandis que la transformation inverse ne le sera que par quelque cycle de réactions comportant une absorption d'énergie.

En raison de l'intérêt qui s'attache à ces problèmes, il m'a semblé utile de soumettre à un nouvel examen les questions suivantes :

Pureté du triméthylène et réaction comparée du brome sur ce carbure et sur le propylène ;

Action du chlorure de zinc sur l'alcool propylique normal et sur l'alcool isopropylique d'une part, et d'autre part sur le triméthylène ;

Action de l'acide sulfurique sur les alcools propyliques ;

Réactions comparées du zinc sur les deux bromures isomères ;

Action comparée d'une température voisine de 500° sur le propylène et sur le triméthylène.

Plusieurs de ces questions ont donné lieu, dans ces derniers temps, à une discussion entre des chimistes distingués, MM. Tanatar d'un côté (1) et Gustavson (2),

(1) *Berliner Berichte,* t. XXIX, p. 1297 ; 1896 ; t. XXXII, p. 702 ; 1899.

(2) *Journal fur prak. Ch. N. F.,* t. LIX, p. 302 1899.

Wolkoff et Menschutkine (1) d'un autre côté : les faits mêmes observés de part et d'autre ne me paraissent pas inconciliables, quoique les conclusions soient différentes. Je me bornerai à exposer mes propres observations.

I. — Propriétés du triméthylène.

1. La première question qui se présente est relative à la pureté du triméthylène, c'est-à-dire à son mélange avec une certaine proportion de propylène, dans le cours de sa préparation.

Ce fait, signalé en passant par M. Wagner (2), a été établi d'une façon plus complète par MM. Wolkoff et Menschutkine. D'après ces savants, la dose de propylène dans le mélange varierait de 13 à 39,5 pour 100 : en moyenne 20 à 25.

D'après M. Gustavson le bromure de triméthylène pur ne fournirait pas de propylène sous l'influence du zinc et de l'alcool ; mais le propylène se produirait (à l'état de bromure) dans la réaction même du triméthylène sur le brome.

Sans me prononcer sur ce point, je me bornerai à dire que j'ai également observé la régénération du propylène au moyen du bromure de triméthylène. J'ai fait réagir 50^{gr} de bromure de triméthylène, rectifié expressément à point fixe, sur 65^{gr} de zinc en poudre ; et 100^{cc} alcool à 75 degrés. Le tout a été chauffé au bain-marie entre 60° et 70°. Ayant pris soin de récolter dans des vases successifs, sur le mercure, la totalité des gaz dégagés, j'ai reconnu que le propylène était surtout concentré dans les premiers produits de l'opération. Il s'y trouve presque pur, tandis que sa dose dans les produits moyens et finaux

(1) *Berliner Berichte*, t. XXXI, p. 3067; 1898.
(2) *Ibid.*, t. XXI, p. 1236; 1888.

devient faible, et même presque nulle : le triméthylène y devient, au contraire, de plus en plus pur.

2. Cette observation s'applique également à mes expériences thermochimiques faites en 1894, ainsi que je m'en suis assuré expressément, en étudiant les flacons, datés et numérotés chacun suivant l'ordre du dégagement des gaz, qui renfermaient les portions de triméthylène non utilisées dans mes expériences antérieures, flacons que j'avais conservés depuis 1894. J'ai l'usage de dater et de numéroter ainsi les produits de toutes mes opérations, spécialement en ce qui concerne les gaz.

En fait, sur seize flacons de 250^{cc} chacun, j'avais mis de côté les huit premiers et utilisé seulement les suivants.

Or, à partir du n° 5 de ces flacons eux-mêmes, j'ai vérifié récemment qu'il n'y avait pour ainsi dire plus de propylène.

Toute dose de ce dernier augmenterait d'ailleurs les écarts thermiques signalés plus haut, un dixième d'impuretés répondant à 1^{Cal} environ. Les conséquences thermochimiques de mes expériences subsistent donc intégralement.

3. On sait que c'est par la réaction immédiate du brome que l'on peut constater qualitativement, et même en opérant avec précaution, d'une façon quantitative approchée, la présence d'une proportion notable de propylène dans le triméthylène.

Cette réaction a même été proposée, — ce qui est trop absolu, à mon avis, — pour séparer rigoureusement les deux gaz; le brome étant réputé absorber seulement le propylène, tandis que le triméthylène serait respecté. En réalité, il n'y a là qu'une différence de vitesse dans les réactions, laquelle ne permet guère que des conclusions approximatives.

Avant d'entrer dans plus de détails sur ce point, rappelons que le propylène forme un bromure qui bout à 142°

et le triméthylène un bromure isomère, qui bout à 165°. Il est clair que la distillation fractionnée d'un mélange de ces deux bromures, — à moins d'opérer sur des poids considérables, — ne fournit, elle aussi, que des indications approximatives. Quant au produit obtenu en faisant agir le mélange des deux gaz sur le brome, sa composition, par rapport aux deux bromures, dépendra de la durée et des conditions du contact : le propylène ayant été beaucoup plus vite absorbé.

4. Avant de fournir quelques données nouvelles à cet égard, je rappellerai que j'emploie, pour absorber quantitativement les carbures d'hydrogène gazeux au sein d'un mélange, le brome liquide en présence de l'eau. Je suis cette marche depuis 1857, époque où j'ai proposé et pratiqué cette méthode analytique, depuis si souvent adoptée. L'absorption des carbures se fait dans des conditions dont le détail précis est donné aux *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 297; 1877. C'est à ces conditions que se rapportent les indications suivantes.

J'ajouterai que j'opère sur 15^{cc} à 20^{cc} de gaz mesurés à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube près dans un tube gradué dont le diamètre est voisin de 8^{mm} à 10^{mm}. Le volume du brome liquide employé est voisin de $0^{cc},15$ à $0^{cc},20$ au plus, c'est-à-dire capable d'absorber 25^{cc} à 30^{cc} d'éthylène pur, 35^{cc} à 40^{cc} de propylène pur, etc.

L'emploi du brome liquide est indispensable pour une absorption immédiate de ces gaz.

5. L'eau bromée, que l'on a parfois employée, est insuffisante; car elle ne donne une action complète, sur le propylène notamment, que par une action prolongée et en présence d'un volume d'eau considérable. Or cette eau exerce, d'une part, une action dissolvante propre très marquée sur les gaz résiduels et, d'autre part, elle cède en sens inverse aux gaz résiduels une partie de l'air qu'elle renfermait auparavant à l'état de dissolution.

Par exemple $13^{cc},0$ de propylène pur, agités pendant quelques minutes avec 25^{cc} d'eau bromée saturée, ne lui ont cédé que $1^{cc},5$, et cela sans la décolorer. 200^{cc} d'eau bromée n'ont absorbé de même que 5^{cc} de propylène.

Une dissolution de brome dans le bromure de potassium n'a pas été plus efficace.

6. Il convient donc d'opérer avec le brome liquide, placé sous une petite couche d'eau, le tout étant contenu dans un petit tube étroit dont la capacité ne surpasse pas un demi-centimètre cube. On introduit ce petit tube au sein de l'éprouvette graduée qui sert pour analyser; on la bouche ensuite, en opérant sur l'eau, par un tour de main décrit dans le Mémoire ci-dessus. Dans ces conditions, l'absorption immédiate du propylène est assurée et rapide. Les vapeurs de brome qui arrivent tout d'abord au contact de ce gaz disparaissent et le mélange *se décolore* aussitôt.

Ce caractère joint à une absorption immédiate, sous l'influence de deux ou trois secousses énergiques et dans la durée de quelques secondes, permet de constater à l'instant l'existence du propylène dans le triméthylène.

7. Le triméthylène, au contraire, traité de la même laisse d'abord subsister un excès de brome gazeux, le mélange ne se décolorant qu'après un certain temps.

8. D'après ces signes, on peut aisément constater la présence d'une faible dose, voisine par exemple d'un dixième, de propylène dans le triméthylène.

Cette constatation étant faite en une fraction de minute, on retire le bouchon, toujours en opérant sur l'eau, et on laisse retomber le petit tube à brome hors de l'éprouvette graduée; puis on absorbe avec une petite pastille de potasse l'excès de brome, contenu tant dans l'eau que dans l'atmosphère graduée.

Le résidu gazeux peut être regardé comme du triméthylène privé de propylène. On le transporte, s'il y a lieu, sur la cuve à mercure; on sépare l'eau demeurée dans

l'éprouvette, enfin on sèche le gaz par le contact prolongé d'une pastille de potasse fondue.

9. Cependant, on doit se garder d'attribuer au propylène seul la mesure totale du volume absorbé par le brome. En effet, ce dernier absorbe toujours une certaine dose de triméthylène : en partie par une réaction chimique (formation du bromure); en partie aussi par une action chimico-physique de dissolution, le brome exerçant une telle action dissolvante (et même relativement considérable) sur une multitude de composés organiques.

Le triméthylène, ainsi dissous d'abord simplement par le brome, entre ensuite peu à peu en combinaison avec lui.

10. Présentons d'abord quelques données numériques, relatives à ces actions dissolvantes complexes du brome sur le triméthylène.

$13^{cc},9$ de triméthylène, obtenu à la fin d'une préparation, c'est-à-dire pur ou sensiblement, ont été agités une seule fois au sein d'une éprouvette graduée avec $0^{cc},15$ de brome liquide, en présence de l'eau, dans les conditions qui viennent d'être signalées.

Aussitôt, on a séparé le petit tube à brome, éliminé l'excès de sa vapeur par la potasse, et mesuré l'absorption. Elle s'élevait à $1^{cc},9$. Toutes ces opérations n'ont pas duré une minute.

Or la dose de brome employée aurait dû en absorber vingt fois autant, si elle avait été changée en bromure de triméthylène aux dépens de la totalité de ce gaz mise en œuvre dans cet essai.

Une seconde opération consécutive, faite sur les $12^{cc},0$ restants, avec $0^{cc},15$ de brome liquide, dans les mêmes conditions, a laissé $10^{cc},0$ de triméthylène : soit 2,0 absorbés dans cette seconde opération.

$10^{cc},0$ du second résidu ont été mis une troisième fois, dans les mêmes conditions, en présence d'un volume de brome liquide beaucoup plus petit que les précédents,

soit $0^{cc},05$. Cette fois, en opérant toujours de même, l'absorption a été $0^{cc},8$.

Les $9^{cc},2$ restants ont été mis, une quatrième fois, dans les mêmes conditions, en présence de $0^{cc},15$ de brome liquide. On a secoué deux fois au lieu d'une. L'absorption finale a été cette fois de $2^{cc},2$.

A aucun moment de ces opérations successives, l'atmosphère gazeuse ne s'est décolorée, si ce n'est par l'addition de potasse, qui précède chaque mesure.

On voit combien l'absorption du triméthylène est lente et comment elle est progressive.

11. Voici un autre essai dirigé en vue de constater la possibilité de l'absorption totale d'un volume donné de triméthylène. Si l'on agite 250^{cc} de triméthylène dans un flacon avec quelques grammes de brome liquide, en entr'ouvrant le flacon sur l'eau de temps en temps, on constate également cette absorption progressive. Au bout d'un temps *considérable,* d'agitation continue, elle devient *totale,* comme je l'ai vérifié expressément sur quatre échantillons distincts de triméthylène.

Observons ici qu'un semblable genre d'absorption rappelle les conditions efficaces que j'ai découvertes en 1854 pour l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique concentré; conditions qui contrastent pareillement avec l'absorption immédiate du propylène par le même acide. Cependant, d'après mes mesures, la chaleur totale dégagée dans les deux cas est à peu près la même. Malgré cette diversité d'action et vitesse inégale de combinaison de l'acide sulfurique, la constitution du propylène et celle de l'éthylène sont réputées semblables.

Ces détails peuvent sembler minutieux; mais ils m'ont paru nécessaires pour bien établir la caractéristique du triméthylène obtenu vers la fin de la préparation.

En résumé, un tel gaz semble à peu près pur, en raison du caractère lent des réactions, et surtout en raison de la

similitude des absorptions successives constatées plus haut.

Ajoutons que le flacon de triméthylène qui avait fourni l'échantillon sur lequel ont été faites les analyses précédentes est celui que j'ai mis en œuvre dans les expériences qui vont suivre.

II. — Action du chlorure de zinc sur l'alcool propylique normal et sur l'alcool isopropylique.

Le chlorure de zinc anhydre étant placé dans une cornue tubulée et chauffé sur une flamme avec précaution, j'ai fait tomber sur lui peu à peu de l'*alcool propylique normal*.

En opérant ainsi, 16^{gr} de ce liquide ont fourni :

	gr
Carbures gazeux, 3^{lit},25 ; soit, en les calculant comme C^3H^6	5,1
Carbures liquides et corps analogues	3,0
Alcool inaltéré	2,9
Eau	4,1
	15,1
Perte	0,9

Les gaz étaient constitués en majeure partie par du propylène, exempt de triméthylène, mais mélangés avec une certaine proportion d'hydrogène et d'hydrure de propyle ; proportion qui a varié entre 40 et 17 centièmes.

Vers la fin, les gaz renfermaient en outre 4 centièmes d'éthylène.

Les gaz condensés par le brome, pendant la durée totale de cette opération, ont fourni du bromure de propylène, bouillant à 142° et non plus haut.

J'ai fait les mêmes observations en décomposant l'*alcool isopropylique* par le chlorure de zinc ; ce qui a fourni du propylène exempt de triméthylène, et le bromure correspondant.

III. — Analyse des gaz.

L'analyse des mélanges gazeux contenant du propylène, du triméthylène et même de l'éthylène s'exécute de la manière suivante :

D'une part, on dessèche les gaz préalablement par leur contact prolongé avec KOH solide en opérant sur le mercure.

Puis on les traite par l'acide sulfurique concentré, qui absorbe le propylène (et le triméthylène, s'il y en avait).

Le résidu est transporté sur l'eau, avec les précautions que j'ai décrites dans le Mémoire précité (*Annales*, 5e série, t. XII, p. 299) et il est traité par le brome, qui absorbe l'éthylène, s'il y a lieu.

Le second résidu est ramené sur le mercure, desséché, et soumis à l'analyse eudiométrique par détonation avec l'oxygène : le résultat indique les carbures forméniques et l'hydrogène.

Si les gaz contenaient de l'oxyde de carbone, l'analyse l'indique également. Il est bon de vérifier la présence réelle de l'oxyde de carbone en traitant le mélange gazeux (après les actions successives de l'acide sulfurique et du brome) par le chlorure cuivreux en solution acide.

D'autre part, le gaz initial est traité rapidement sur l'eau par le brome, qui absorbe le propylène et, s'il y a lieu, l'éthylène (ainsi qu'un peu de triméthylène). Le résidu est ramené sur la cuve à mercure, desséché et traité par l'acide sulfurique concentré, qui absorbe le triméthylène (ou, du moins, la portion non absorbée par le brome). Puis on fait sur le mercure l'analyse eudiométrique du résidu, laquelle doit fournir d'ailleurs le même résultat que plus haut.

Je me suis assuré par des essais synthétiques que cette marche permet de reconnaître avec certitude la présence du triméthylène, mélangé à la dose de quelques centièmes

avec le propylène. A la vérité, le dosage même du premier gaz n'est qu'approximatif, étant subordonné à la durée du contact avec le brome, comme je l'ai montré plus haut.

IV. — Action de l'acide sulfurique sur les alcools propyliques.

L'*alcool propylique normal,* mélangé avec deux fois et demie son poids d'acide sulfurique concentré, ne tarde pas à s'échauffer et à donner lieu à une action très vive. Parfois il est nécessaire de la provoquer par un léger échauffement initial. Cependant le volume des gaz dégagés (après séparation de SO^2) est peu considérable : 10^{cc} par gramme d'alcool environ, dans mes essais.

En opérant avec le concours du gaz carbonique, c'est-à-dire en en remplissant à l'avance tout l'appareil, et en balayant à mesure celui-ci par un courant lent du même gaz, pendant toute la durée de la réaction, on peut en recueillir séparément les premières parties gazeuses et les dernières, ainsi que la portion principale.

Dans les trois fractions, après absorption de CO^2 et de SO^2, j'ai trouvé du propylène exempt de triméthylène.

Les gaz renferment en outre, surtout à la fin, un peu d'oxyde de carbone et d'hydrure de propyle.

L'*alcool isopropylique,* dans les mêmes conditions, a fourni également du propylène exempt de triméthylène, comme on pouvait s'y attendre.

Ainsi, l'alcool propylique normal, susceptible d'être engendré, d'après les auteurs, par le triméthylène, ne le régénère pas sous les influences déshydratantes du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique.

V. — Action de l'acide borique sur l'alcool propylique.

J'ai fait une autre tentative de régénération en faisant digérer dans une cornue de l'alcool propylique normal

avec un grand excès d'acide borique anhydre, finement pulvérisé, pendant une semaine. Puis on a déplacé l'air par un courant de gaz carbonique et on a chauffé doucement la masse.

Le rendement gazeux est beaucoup plus fort qu'avec l'acide sulfurique, s'élevant au tiers environ de la quantité théorique. Mais les gaz étaient formés principalement par du propylène, sans triméthylène. Il se produit en outre des polymères liquides.

VI. — Action du chlorure de zinc sur le triméthylène.

Dans la partie supérieure d'une cloche courbe de verre dur, on a introduit du chlorure de zinc anhydre et on l'y a fondu, puis laissé se solidifier.

Cela fait, la cloche a été remplie exactement de mercure; puis on y a introduit $16^{cc},5$ de triméthylène sec, aussi pur et exempt de propylène que possible.

On a chauffé ensuite le chlorure de zinc très doucement, de façon à le fondre, mais sans en élever la température jusqu'au point de distillation.

Au bout d'une demi-heure de chauffe, on a fait l'analyse des gaz.

Le volume total des gaz n'avait pas changé. Ils renfermaient à ce moment :

40 centièmes de propylène, immédiatement absorbable par le brome, avec décoloration de la vapeur (dosage approximatif).

60 centièmes de triméthylène (absorbable par SO^4H^2) subsistaient, sans doute parce que la réaction n'avait pas été assez prolongée.

On voit que le chlorure de zinc transforme lentement le triméthylène en propylène, à une température élevée.

M. Gustavson a constaté une action semblable du bromure d'aluminium à froid sur le bromure de triméthylène :

mais, dans cette circonstance, la transformation paraît précédée par la combinaison du bromure d'aluminium avec le bromure du carbure mis en œuvre.

On conçoit, d'après mon expérience, pourquoi on n'obtient pas de triméthylène dans l'action exercée à chaud par le chlorure de zinc sur l'alcool propylique normal.

VII. — Réactions comparées du zinc en poudre sur les bromures de triméthylène et de propylène.

Cette réaction, opérée en présence de l'alcool, régénère, comme on sait, les carbures précédents : le propylène à l'état pur, le triméthylène étant changé en partie en propylène.

J'ai vérifié que la réaction s'effectue avec une facilité très inégale sur les deux bromures. Aux dépens du bromure de triméthylène, le triméthylène se dégage régulièrement vers 60°-70°; tandis que le bromure de propylène est attaqué dès la température ordinaire (20°).

L'attaque de ce dernier est si rapide que, en opérant sur 50^{gr} de bromure, la masse s'échauffe de plus en plus et donne lieu à une évolution presque explosive de propylène.

Une semblable résistance, plus marquée pour le bromure de triméthylène, surprend à première vue; surtout si l'on attribue au triméthylène une formule cyclique, hypothèse qui semblerait impliquer une stabilité relative moindre dans les combinaisons du carbure avec le brome et avec les autres corps qui s'y unissent au delà des limites de la saturation supposée.

On s'en rend compte, au contraire, si l'on observe que la séparation entre le brome et le carbure exige 9^{Cal},4 de plus pour le triméthylène que pour le propylène. L'énergie nécessaire est empruntée à la chaleur de forma-

tion du bromure de zinc. En effet, la réaction définitive :

$$C^3H^6Br^2 + Zn + \text{eau}$$
$$= C^3H^6 + ZnBr^2 \text{ dissous, dégage } +62^{Cal},3 \text{ pour le propylène;}$$
$$+52^{Cal},9 \text{ pour le triméthylène.}$$

VIII. — ACTION COMPARÉE DE LA CHALEUR SUR LE TRIMÉTHYLÈNE ET SUR LE PROPYLÈNE.

Dans une cloche courbe en verre dur, on a introduit sur le mercure $19^{cc},0$ de *triméthylène*, aussi pur que possible.

La cloche n'était d'ailleurs remplie qu'à moitié de gaz, sa partie inférieure contenant du mercure. La cloche a été bouchée dans cette partie inférieure avec un bouchon de liège, dans le but d'éviter les oscillations brusques produites par le chauffage en cloche ouverte à la partie inférieure sur la cuve à mercure. On opère ainsi à volume constant.

La partie supérieure de la cloche, seule susceptible d'être ainsi chauffée, représentait la moitié environ de la capacité totale remplie de gaz. Elle a été entourée de clinquant, puis celui-ci d'une toile métallique et le tout chauffé sur un bec de gaz avec précaution, à une température qui peut être estimée comme voisine de 550° (1) : cela pendant vingt minutes.

Après l'expérience, le volume du gaz a été trouvé égal à $19^{cc},2$. On en a fait l'analyse par les actions successives :

1° De l'acide sulfurique et du brome;
2° Du brome et de l'acide sulfurique.

(1) D'après les expériences similaires que j'ai eu l'occasion de faire avec le concours d'un thermomètre à gaz.

On a trouvé ainsi, en rapportant les résultats à

100 Volumes de gaz initial ;

101 Gaz après échauffement, c'est-à-dire :
4 Triméthylène inaltéré (approximatif).
76 Propylène.
7 Éthylène.
14 Hydrures C^nH^{2n+2} et hydrogène.

On voit que le triméthylène a été changé presque entièrement en propylène : une petite quantité subsistant encore après vingt minutes et une autre ayant été décomposée.

D'autre part, $16^{cc},7$ de *propylène* (préparé avec son bromure, le zinc et l'alcool) ont été chauffés en cloche courbe, dans des conditions aussi semblables que possible aux précédentes. Le volume n'a pas changé sensiblement et le propylène est demeuré complètement et immédiatement absorbable par le brome : ce qui exclut sa transformation en triméthylène et indique en même temps une stabilité plus grande.

Observons que ces résultats confirment la transformation du triméthylène en propylène par la chaleur, annoncée par M. Tanatar, qui a opéré, d'ailleurs, en faisant passer les gaz dans un tube rouge sombre, c'est-à-dire dans des conditions différentes de temps et de température.

Il est clair qu'en opérant plus vite et à une température moindre, le triméthylène pourrait rester inaltéré.

Au contraire, à une température rouge vif et prolongée, le triméthylène se détruit, comme le fait d'ailleurs également le propylène.

A cet égard, les conditions de mon expérience, exécutée vers une température déterminée et prolongée pendant un certain temps sur les mêmes molécules gazeuses, sont fort différentes et plus sûres que celles qui président à la simple traversée d'un gaz, dont les bulles successives passent chacune en quelques secondes par un tube de verre chauffé

à la même température. En effet, la plupart des réactions pyrogénées et notamment les transformations isomériques ne sont pas instantanées.

En résumé, le triméthylène est moins stable que le propylène et il se transforme en son isomère, soit par la chaleur,

Soit par les agents dits *de contact*,

Soit même (plus ou moins partiellement) par l'influence des réactifs employés, pour former son bromure, ou pour le régénérer de son bromure.

Ce sont là des résultats que les données thermochimiques permettaient de prévoir.

.....

SUR LA SIMULTANÉITÉ DES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION ET DES PHÉNOMÈNES D'HYDRATATION ACCOMPLIS AUX DÉPENS DES PRINCIPES ORGANIQUES SOUS LES INFLUENCES RÉUNIES DE L'OXYGÈNE LIBRE ET DE LA LUMIÈRE

(EXPÉRIENCES SUR L'ÉTHER ÉTHYLIQUE);

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences que je vais exposer sont relatives, pour la plupart, à l'action directe de l'air sur les composés organiques, à la température ordinaire ou à des températures voisines : action lente et peu étudiée en général, à cause de cette lenteur même. Mais, par contre, elle offre cet intérêt d'être applicable aux phénomènes naturels, sans l'intervention des agents chimiques proprement dits, qui opèrent dans un temps très court, mais dans des conditions

dissemblables de celles qui président aux phénomènes physiologiques.

Rappelons d'abord que les principaux phénomènes chimiques accomplis au sein des animaux sont des phénomènes d'oxydation et d'hydratation, ou d'hydrolyse, comme on dit aujourd'hui : ce sont là les phénomènes les plus importants qui président soit à la nutrition, soit à la production de la chaleur animale. On les envisage, le plus souvent, comme tout à fait séparés et réalisés sous l'influence d'agents essentiellement distincts, agents qui auraient seulement ceci de commun de différer, en général, des agents ordinaires de la Chimie minérale. Ces derniers, en effet, opèrent, pour la plupart, d'une façon brusque, violente et avec le concours de températures plus ou moins élevées. Tel est le cas des acides et des alcalis concentrés, lorsqu'ils déterminent des hydratations ou des déshydratations; tel est également le cas des acides et autres composés oxydants : l'acide azotique, l'acide permanganique, les peroxydes métalliques, le chlore avec le concours de l'eau, etc., lorsqu'ils déterminent des oxydations. Or, ces conditions sont incompatibles avec le maintien de la vie. Mais alors interviennent les actions lentes, dont on ne tenait guère compte en Chimie organique, avant l'époque où elles m'ont conduit à réaliser la synthèse des corps gras naturels, en 1854, et avant mes longues recherches sur la formation des éthers (1860), point de départ de la plupart des travaux et considérations relatifs aux équilibres, qui ont pris aujourd'hui un si grand développement dans la Mécanique chimique.

Au lieu d'expliquer les phénomènes chimiques de la vie par les notions purement mécaniques de la Chimie minérale, un grand effort a été tenté pour ramener ces phénomènes à des notions spéciales, d'ordre vitaliste : on les croyait expliqués, par cela seul qu'on les regardait, suivant une expression vague et mal définie, comme corré-

latifs du développement d'êtres vivants microscopiques. Cependant, en vertu d'une évolution caractéristique, ces notions ont fini à leur tour par rentrer dans le cadre de la Chimie proprement dite : ce n'est pas ici le lieu de rappeler l'histoire de ces débats. Aujourd'hui tout le monde admet, je crois, que les microbes agissent en fabriquant des composés, d'ordinaire solubles, qui servent d'intermédiaires aux hydratations et aux oxydations des organismes vivants.

J'ai tâché moi-même d'apporter ma contribution à ces nouvelles manières de voir, conformes d'ailleurs aux expériences et aux vues précises que j'avais développées en 1860, lorsque j'ai découvert le ferment soluble inversif du sucre de canne. Depuis j'ai exécuté une étude spéciale sur les principes oxydables, doués de propriétés oxydantes, et j'ai essayé d'en établir la théorie, assimilant leurs actions à celles que j'avais déjà constatées pour l'eau oxygénée, le peroxyde d'argent, le chlorure manganeux, l'essence de térébenthine, etc. J'ai réuni ces faits et ces explications dans mon dernier Ouvrage (*Chimie végétale et agricole*, t. III, liv. IV : *Propriétés oxydantes de divers pincipes oxydables*, p. 470-510). J'ai également relié certaines de ces réactions oxydantes à des réactions hydratantes, corrélatives et simultanées.

Je me propose, dans le présent travail, de poursuivre ce sujet, en exposant quelques expériences nouvelles. Il s'agit d'oxydations accomplies sous les influences simultanées de l'oxygène et de la lumière. J'ai recherché si ces influences, — lorsqu'elles agissent sur l'éther éthylique, l'un des types les plus simples de composés dédoublables par hydratation, — sont susceptibles à la fois de l'hydrater, c'est-à-dire d'en changer une portion en alcool, en même temps qu'elles en oxydent une autre portion. Voici les faits que j'ai observés.

Ils sont groupés en trois séries :

La première série est relative à l'action comparée de l'éther éthylique, d'une part, sur l'eau et l'air; d'autre part, sur l'eau, l'air et l'eau oxygénée. Chaque expérience a été poursuivie à la fois dans l'obscurité et avec le concours de la lumière solaire directe, pendant cinq mois.

La seconde série est relative à l'action comparée de la lumière solaire et de l'obscurité sur l'éther, l'eau et l'oxygène, pendant un temps beaucoup plus court.

La troisième série, au contraire, expose les résultats obtenus par l'altération lente de l'éther pur, sous l'influence de l'air et de la lumière diffuse au bout de dix-sept ans.

J'ai d'abord préparé de l'éther ordinaire, purifié aussi rigoureusement que possible par les méthodes aujourd'hui usitées : actions successives de l'eau acidulée, de l'eau alcalinisée, puis de la chaux vive, suivies de rectifications à des températures bien mesurées et fixes. L'éther ainsi purifié a été enfermé dans un certain nombre de ballons de verre mince, presque complètement remplis, scellés à la lampe et conservés dans l'obscurité.

Première série. — J'ai pris quatre matras à long col, d'une capacité voisine de 250 centimètres cubes chacun, et j'ai d'abord introduit dans chacun d'eux un tube de verre mince de 11^{cc} à 12^{cc}, 7 grammes environ (10 centimètres cubes) d'éther extrait au moment même de l'un de ces ballons.

Cela fait, le col du matras a été étranglé sur un point, en forme d'entonnoir.

Dans deux des matras, j'ai versé ensuite 10 centimètres cubes d'eau pure.

Dans les deux autres 10 centimètres cubes d'une solution d'eau oxygénée pure, non acide, susceptible de fournir 14^{cc},8 d'oxygène par centimètre cube aux corps oxydables, ou de dégager cet oxygène à l'état libre (oxygène disponible).

Cela fait, la partie étranglée de chaque matras a été scellée d'un trait de chalumeau. Chacun d'entre eux contenait ainsi un volume d'air exactement connu, sous une pression et à une température déterminées.

Il ne reste plus qu'à briser le tube de verre rempli d'éther à l'aide de quelques secousses, pour le mettre en présence de l'eau pure, ou de la dissolution d'eau oxygénée, ainsi que de l'air contenu dans les matras, les proportions relatives de ces divers corps étant connues.

Deux de ces matras ont été conservés dans l'obscurité. Deux autres sur une table, sur une terrasse exposée à l'action directe de la lumière solaire, pendant cinq mois (février à août 1899).

Avant de décrire les résultats obtenus, il convient de préciser les proportions relatives des corps mis en présence et de les comparer avec celles qui répondraient aux transformations définies les plus simples que l'éther est susceptible d'éprouver, par les réactions de l'oxygène libre, ou de l'eau oxygénée.

Par exemple, on déduit des données relatives à un matras (I), contenant de l'eau pure, que l'oxygène de l'air qui s'y trouvait pesait $0^{gr},060$ au début de l'expérience.

Dans un autre matras (II), contenant une dissolution d'eau oxygénée, l'oxygène de l'air pesait $0^{gr},065$ et l'oxygène disponible dans l'eau oxygénée, $0^{gr},195$; total, $0^{gr},260$.

Comparons ces données avec les réactions oxydantes de l'éther : une molécule d'éther $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!O = 74$ grammes exigerait, pour fixer deux atomes d'oxygène, $O^2 = 32$ grammes de cet élément, en formant de l'aldéhyde C^2H^4O

$$(C^2H^5)^2O + O^2 = 2C^2H^4O + H^2O.$$

La formation de l'acide acétique répondrait à 64 grammes d'oxygène

$$(C^2H^5)^2O + 2O^2 = 2C^2H^4O^2 + H^2O.$$

La combustion totale, à 192 grammes d'oxygène

$$(C^2H^5)^2O + 6O^2 = 4CO^2 + 5H^2O.$$

Au contraire, la formation de peroxyde d'éthyle, $(C^2H^5)^4O^3$, composé qui prend naissance immédiatement avec l'éther anhydre soumis à l'influence de l'ozone, d'après mes recherches antérieures (¹); ou bien qui se forme, mais plus lentement, sous l'influence de l'oxygène libre; cette formation, dis-je, répond seulement à la fixation d'un atome d'oxygène pour deux molécules d'éther (protoxyde d'éthyle)

$$2(C^2H^5)^2O + O = (C^2H^5)^4O^3,$$

soit 8 grammes d'oxygène pour 1 molécule d'éther.

Si nous rapportons ces nombres au poids de l'éther employé dans les expériences ci-dessus, c'est-à-dire à 7 grammes, on arrive aux chiffres suivants :

	gr	
La combustion totale exigerait.....	18, 0	d'oxygène.
La formation de l'acide acétique.....	6, 0	»
La formation de l'aldéhyde.....	3, 0	»
La formation du peroxyde d'éthyle ...	0, 76	»
Or, le matras (I) renferme seulement.	0,060	d'oxygène libre.
Et le matras (II) » .	0,260	d'oxygène disponible.

On voit que dans tous les cas une fraction seulement, et même une fraction minime de l'éther éthylique, est susceptible d'être attaquée par la dose d'oxygène mise en présence.

Cette circonstance a été maintenue à dessein, afin de prévenir autant que possible des transformations trop profondes et de se placer dans des conditions comparables à celles que l'on observe au sein des êtres vivants, où

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXVII, p. 229; 1882.

l'oxygène intervient peu à peu : sa dose relative demeurant faible à chaque instant, par rapport à la masse des principes immédiats oxydables mis en présence.

Ceci posé, voici les résultats obtenus.

1° Un matras renfermant de l'éther, de l'air et de l'eau a été conservé pendant deux mois *dans l'obscurité,* au fond d'une armoire de laboratoire. Puis on l'a examiné. Il ne s'y était pas formé d'alcool et les phénomènes d'oxydation étaient peu prononcés.

2° Même résultat à peu près négatif avec un matras renfermant de l'éther et une dissolution aqueuse d'eau oxygénée ; pas d'alcool. La décomposition même de l'eau oxygénée était loin d'être terminée.

3° Au bout de six mois, j'ai examiné les deux matras similaires, qui avaient été exposés *au soleil.* J'ai déterminé la composition exacte de l'atmosphère gazeuse qui y subsistait ; j'ai constaté ensuite dans la liqueur la formation de l'aldéhyde et de ses dérivés, celle de l'acide acétique et celle de l'alcool. Il n'y avait pas d'éther acétique, du moins en dose notable. L'eau oxygénée avait entièrement disparu.

Liquides. — J'ai dosé spécialement l'alcool et l'acide acétique. A cet effet, on distille le contenu liquide du matras, de façon à séparer d'abord l'éther inaltéré (mélangé d'aldéhyde, etc.). puis l'eau (un demi à un centimètre cube) contenant à peu près tout l'alcool. Une fois l'éther exactement éliminé, ce que sa grande tension permet de réaliser, il suffit de recueillir les premières parties du liquide aqueux et d'y ajouter, suivant ma méthode ordinaire, du carbonate de potasse cristallisé, en opérant dans un tube gradué très étroit. L'alcool se sépare en couche supérieure et peut être estimé avec une précision assez grande.

Cette méthode offre l'avantage de mettre en évidence l'*alcool en nature;* au lieu d'en déduire l'existence d'après

des propriétés physiques ou chimiques indirectes, que la présence d'autres composés organiques volatils risque trop souvent de mettre en défaut.

Après séparation de l'eau alcoolisée, on titre avec l'eau de baryte la valeur acidimétrique du résidu. Cette valeur a été estimée en acide acétique; la liqueur ne contenant ni acide oxalique, ni acide organique fixe, comme je l'ai vérifié. Le chiffre obtenu est un peu faible, la liqueur alcoolique précédente ayant entraîné un peu d'acide acétique; toutefois, la correction résultante est minime, comme je l'ai vérifié par des essais spéciaux.

L'analyse de l'*atmosphère gazeuse* a fourni des résultats caractéristiques. En effet, cette atmosphère ne contenait plus trace d'oxygène libre. Elle était constituée par de la vapeur d'éther (et d'aldéhyde), de l'azote et une petite dose de formène, CH^4, sans acide carbonique.

Pour faire l'analyse du mélange gazeux, la vapeur d'éther a été absorbée d'abord en totalité et immédiatement par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le résidu a été mélangé avec un peu de gaz tonnant et d'oxygène en excès et soumis à l'analyse par détonation. On a reconnu ainsi l'existence, inattendue d'ailleurs, du formène dans les deux échantillons.

Voici le Tableau des chiffres obtenus par l'analyse des deux matras exposés au soleil pendant cinq mois. Ces chiffres indiquent d'une part l'oxygène consommé, d'autre part le formène, l'acide acétique et l'alcool produits.

	I. Éther, air et eau.	II. Éther, air, eau et eau oxygénée.
	gr	gr
O consommé.....	0,060	0,065 + 0,195 = 0,260
CH^4 trouvé.....	0,005	0,006
Acide acétique, $C^2H^4O^2$..	0,053	0,200
Alcool, C^2H^6O.....	0,08	0,26

Ces données établissent la formation de trois ordres de

composés distincts, aux dépens de l'éther soumis à l'influence de la lumière en présence de l'oxygène et de l'eau, savoir :

1° La formation de l'acide acétique, formation normale, résultant d'une oxydation ;

2° La formation de l'alcool, laquelle résulte d'une hydratation très digne d'intérêt ;

3° Enfin, la formation du formène atteste un dédoublement complexe, lequel se rattache peut-être à l'instabilité du peroxyde d'acétyle, supposé produit tout d'abord. Mais cette formation est accessoire.

Examinons de plus près les deux réactions fondamentales.

La formation de l'acide acétique est quatre fois aussi forte, en présence de l'eau oxygénée, qu'en présence de l'oxygène libre. Or pour $0^{gr},200$ d'acide acétique, formé aux dépens de l'éther, il a fallu consommer $0^{gr},107$ d'oxygène, dose supérieure aux $0^{gr},065$ libres dans l'atmosphère initiale du matras : l'eau oxygénée est donc intervenue d'une manière nécessaire dans la formation de l'acide acétique du matras (II).

Quant au matras (I), les $0^{gr},053$ d'acide acétique formés répondraient à $0^{gr},028$ d'oxygène, c'est-à-dire à la moitié environ de celui de l'air du matras.

Le surplus de l'oxygène disparu s'élève à

$0^{gr},032$ pour le matras : eau + éther ;

et à

$0^{gr},153$ pour le matras : eau + éther + eau oxygénée.

Il a concouru à changer une certaine dose d'éther en aldéhyde et en produits divers.

A première vue, l'alcool semble résulter d'une hydratation, sans oxydation apparente. Mais cette explication paraît insuffisante, l'éther et l'eau ne se combinant directement sous aucune influence connue et surtout n'étant

pas entrés en combinaison, dans les essais similaires relatés plus haut, pendant le même temps.

On doit faire intervenir dès lors une réaction hydratante, corrélative de l'oxydation. L'hypothèse de l'éther acétique se présente tout d'abord. Cependant la formation de cet éther n'a pas lieu en fait, lorsqu'on met en présence l'acide acétique, même exempt d'eau, et l'éther anhydre à la température ordinaire. Ce n'est que vers la température de 300° que la combinaison a lieu, d'après mes anciennes expériences. En tout cas, elle ne se développe pas en présence d'un grand excès d'eau. Il faut donc admettre ici quelque mécanisme particulier.

Ce mécanisme est d'ailleurs spécialement efficace en présenee de l'eau oxygénée, la dose d'alcool formé étant alors triple de celle que l'on observe sans eau oxygénée.

Celui qui se présente dès lors à l'esprit, comme conforme aux faits observés, est la production du peroxyde d'éthyle, corps susceptible d'être obtenu en effet par l'action immédiate de l'ozone sur l'éther, et même par l'action lente de l'oxygène ordinaire.

Entre ce peroxyde et l'eau oxygénée se développent des équilibres, qui en font varier les proportions relatives : soit avec l'eau oxygénée préexistante, soit même avec l'oxygène ordinaire. Le peroxyde d'éthyle se dédouble en effet sous l'influence d'un excès d'eau en alcool et eau oxygénée

$$(C^2H^5)^4O^3 + 3H^2O = 4C^2H^6O + H^2O^2,$$

dont l'oxygène peut être employé à oxyder une autre portion d'éther.

L'oxygène disponible de l'eau oxygénée se porterait alors soit sur l'alcool ainsi formé, soit sur l'éther, lequel se trouve présent en dose beaucoup plus forte, pour former d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique. A cet égard, l'eau oxygénée agit en fournissant de l'oxygène et

non en se substituant dans la molécule, à la façon du radical hypothétique hydroxyl, HO, dont l'eau oxygénée possède la composition. En tout cas, la dose d'acide acétique ainsi formée représenterait seulement, en théorie, 1 molécule de cet acide pour 8 molécules d'alcool formé; tandis qu'en fait le rapport est inverse, soit $3\frac{1}{2}$ molécules d'acide pour 1 d'alcool avec l'eau oxygénée, ou 3 molécules d'acide pour 1 d'alcool avec l'eau pure et l'oxygène libre.

On pourrait supposer une corrélation plus directe entre l'acide et l'alcool, en admettant que l'éther ordinaire se transforme d'abord dans l'éther acétique, produit normal de la combinaison entre l'alcool et l'acide acétique; j'en ai déjà parlé plus haut :

$$(C^2H^5)^2O + O^2 = C^2H^5.C^2H^3O^2 + H^2O.$$

En admettant que ce produit se dédouble à mesure, au contact d'un excès d'eau, en acide acétique et alcool, il n'interviendrait qu'à l'état naissant, comme on disait autrefois. Mais, dans ce cas, l'acide et l'alcool devraient prendre naissance *à molécules égales;* ce qui ne répond pas davantage aux rapports observés, non plus qu'au fait d'après lequel l'oxygène consommé, soit avec l'air seul, soit avec le concours de l'eau oxygénée, est double environ de celui qui concourt à former de l'acide acétique.

Quoi qu'il en soit de ces interprétations, il n'en demeure pas moins établi par les expériences précédentes que, sous l'influence de l'oxygène libre, ou fourni par l'eau oxygénée, influence activée par la lumière et lentement exercée dès la température ordinaire, l'éther subit *à la fois* une double réaction : l'une oxydante, qui fournit l'aldéhyde et l'acide acétique, et l'autre hydratante, qui fournit l'alcool.

Deuxième série. — J'ai pris de l'éther anhydre, purifié

aussi complètement que possible, et je l'ai réparti entre cinq vases de la façon suivante :

1° Tube scellé renfermant 10^{cc} d'éther anhydre, rempli, à l'exception de l'espace nécessaire à la dilatation du liquide.

2° Tube scellé, 5^{cc} éther + 10^{cc} eau. Ces deux tubes ont été exposés à la lumière solaire directe les après-midi.

3° Un tube semblable au second a été conservé dans l'obscurité.

4° Un ballon de 1498^{cc} plein d'air. On y a introduit un tube de verre mince, rempli avec 10^{cc} d'eau et 5^{cc} d'éther : on a étranglé le col, on l'a scellé. Puis on a brisé le tube intérieur et on a placé le ballon dans l'obscurité.

5° Un ballon de 1510^{cc}. On y a placé un tube renfermant $6^{gr},7$ d'éther anhydre et 10^{gr} d'eau, scellé. On a étranglé le col du ballon. On l'a rempli avec de l'oxygène, par déplacement, puis on l'a scellé à la lampe. On a brisé le tube intérieur et l'on a placé ce ballon dans un lieu où il recevait la lumière solaire directe pendant l'après-midi. Ces cinq expériences ont duré du 31 août au 19 octobre 1899.

Au bout de ce temps, on a analysé les produits. Dans les tubes 1, 2, 3 scellés, et à peu près privés d'air, aucune réaction appréciable n'avait eu lieu.

Les ballons 4 et 5 ont été mis en relation par des tubes ajoutés sans briser la pointe du ballon et remplis d'ailleurs de mercure avec une cuve à mercure, de façon à permettre la récolte, sans aucune perte, des gaz correspondant à l'excès de pression produit par la formation de la vapeur d'éther (après scellement du ballon puis rupture du tube intérieur). — On a cassé la pointe de chaque ballon dans l'intérieur même du tube consécutif, de façon à recueillir, à mesurer et à analyser les gaz.

D'après l'expérience, dans un cas comme dans l'autre, ces gaz étaient formés uniquement par de la vapeur d'éther

absorbable par SO^4H^2, plus de l'oxygène, non absorbable par la potasse seule, mais absorbable après addition de pyrogallol, et enfin avec de l'azote préexistant.

Il n'y avait point de gaz combustible, comme on l'a constaté par détonation, avec de l'oxygène mélangé de gaz tonnant.

Dans le ballon 4 (obscurité) le rapport final entre l'oxygène et l'azote étant exactement celui de ces gaz dans l'air initial, il en résulte qu'il n'y avait eu aucune absorption d'oxygène. — Le liquide aqueux extrait du ballon n'avait aucune réaction acide, ce qui prouve qu'il ne s'était pas formé d'acide acétique. Quant à l'alcool, la dose n'en était pas appréciable.

La lumière paraît donc nécessaire pour déterminer l'altération de l'éther.

Dans le ballon 5 (lumière solaire), il y avait eu absorption de quelques centimètres d'oxygène. Pas de gaz combustible; acide acétique, 4^{mgr}; alcool, $0^{cc},12$, c'est-à-dire un décigramme ou un et demi centième, produit de la transformation de l'éther.

Ces résultats montrent que l'éther, dans les conditions de température (15° à 20°) et de durée (sept semaines) signalées, n'a pas été oxydé sensiblement dans l'obscurité; tandis que la lumière en a déterminé l'oxydation lente, cette oxydation étant accompagnée par une hydratation simultanée qui porte sur des doses d'éther beaucoup plus fortes que l'oxydation.

Ces résultats sont conformes à ceux de la première série; à cela près que la durée de la deuxième expérience et les températures maxima ont été beaucoup plus considérables.

Dans la série suivante, la durée a été, au contraire, bien plus grande.

Troisième série. — En 1882, j'avais préparé, pour des expériences de thermochimie et pour l'étude du peroxyde d'éthyle, une notable quantité d'éther anhydre, purifié

aussi complètement que possible. Cet éther avait été distribué en partie dans des ballons de 250^{cc} environ, remplis presque entièrement (sauf un peu d'air dans le col) et scellés à la lampe. Une autre portion avait été mise dans des flacons bouchés à l'émeri. — J'ai conservé depuis cette époque dans mes collections quelques ballons et flacons non utilisés.

L'éther subsiste en 1899, dans les ballons scellés. Je me suis assuré qu'il distille entièrement à point fixe et inaltéré. Les dernières gouttes restées dans la cornue ont subi une réaction acide, équivalente d'après titrage à un quart de milligramme d'acide acétique. L'éther n'est donc pas altéré par une conservation de dix-sept ans, en vase clos et à la lumière diffuse.

Dans la plupart des flacons bouchés à l'émeri, l'éther avait disparu, par suite des échanges lents et inévitables qui s'opèrent, par l'intervalle annulaire du col et du bouchon, entre l'atmosphère ambiante et celle du flacon. Cependant, lorsque la clôture à l'émeri du flacon s'est trouvée excellente, ce qui a eu lieu dans quelques-uns, l'oxydation lente de l'éther intérieur a donné naissance à des composés moins volatils, dont une partie au moins s'est retrouvée au bout de dix-sept années.

J'ai pu opérer très nettement sur un échantillon de ce genre, contenu dans un flacon de 25^{cc} rempli, en 1882, avec le même éther anhydre que le ballon analysé plus haut. Le liquide subsistant en août 1899 occupait 7^{cc} environ, et son poids était à peu près le tiers de l'éther anhydre qui l'avait fourni. La distillation fractionnée de ce liquide et l'analyse par titrages alcalimétriques des produits ont fourni les résultats suivants (approximatifs) :

	gr
Éther éthylique	nul
Éther acétique	1,9
Alcool	2,6
Acide acétique	0,6
Eau	0,9
Total	6,0

Il n'y avait pas d'autres composés, du moins en dose notable. Le poids retrouvé de ces divers corps est assurément inférieur à la réalité, en raison des pertes par évaporation, pertes probablement plus fortes pour l'alcool que pour l'acide acétique et l'eau.

Le Tableau suivant indique : les poids d'oxygène absorbé, d'éther détruit, d'eau produite, répondant à chacun de ces corps obtenus :

Corps obtenus.	O fixé.	Éther détruit.	Eau formée.
	gr	gr	gr
Éther acétique	0,73	1,60	+0,41
Alcool	nul	2,1	−0,50
Acide acétique	0,32	0,37	+0,09
Eau de diverses origines	»	»	+0,90

Le poids de ces composés subsistant dans le flacon représente $4^{gr},07$ d'éther, sur 17^{gr} contenus au début dans le flacon : 13^{gr} environ ont donc disparu par évaporation ou autrement.

Si l'on compare les poids relatifs des produits, on voit que le poids de l'alcool libre, soit $2^{gr},6$, surpasse de $2^{gr},14$ le poids équivalent ($0^{gr},46$) à l'acide acétique libre ; c'est-à-dire que le poids total de cet alcool est six fois aussi considérable que celui qui correspondrait à une formation temporaire d'éther acétique avec l'acide libre actuel.

Il est d'ailleurs triple du poids de l'alcool équivalent à l'éther acétique réellement observé.

Ces valeurs conduisent aux mêmes conclusions que la première et la deuxième série, dont la durée a été plus courte. En effet, on a retrouvé sous forme d'alcool les

12 centièmes du poids du carbone contenu dans l'éther primitif et seulement 2 centièmes de carbone sous forme d'acide acétique. L'oxydation de l'éther est donc accompagnée par une hydratation beaucoup plus considérable.

Les phénomènes spontanés observés sur l'éther sont applicables, en principe et probablement en fait, à une multitude de composés végétaux et animaux, tels que le sucre de canne, les saccharoses, les hydrates de carbone naturels, les glucosides, les glycérides, les amides, nitriles, uréides et corps azotés, tous composés susceptibles d'hydrolyse et d'oxydation. La relation entre ces deux effets est même plus complexe dans certains cas, où les produits oxydés fixent, pour leur propre compte, les éléments de l'eau, et dans d'autres cas où les produits oxydés et les produits hydratés entrent en combinaison réciproque; ce qui arrive pour l'éther acétique, engendré par la combinaison de l'acide arétique et de l'alcool. La connexité de ces deux actions, ainsi constatée par des expériences purement chimiques, doit exister également dans l'ordre des réactions dites *physiologiques*, accomplies au sein des êtres vivants par le concours des oxydants et des composés à double rôle, oxydables par l'oxygène libre, et susceptibles de transmettre cet oxygène, c'est-à-dire de jouer le rôle d'agents oxydants vis-à-vis des autres principes contenus dans l'économie.

REMARQUES SUR LA FORMATION DE L'ALCOOL ET DE L'ACIDE CARBONIQUE ET SUR L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE PAR LES TISSUS DES PLANTES;

PAR M. BERTHELOT.

Voici quelques résultats que j'ai observés en 1894 : j'en avais dit quelques mots à ce moment. Les questions

examinées ont été abordées à diverses époques par d'autres observateurs, notamment par M. H. Devaux dans les *Comptes rendus* de mai 1899; ce qui m'a décidé à communiquer mes propres études.

Parlons d'abord de la formation de l'alcool au sein des tissus végétaux, dans leur état normal. Elle fournit des données qui contredisent la nécessité, autrefois proclamée, de certains êtres organisés agissant par leur vie même pour produire l'alcool. Sans revenir sur cette longue discussion, aujourd'hui tranchée par la découverte que M. Buchner a faite d'un ferment alcoolique soluble, je rappellerai seulement mes anciens essais, faits en 1860, et qui ont constaté la formation de l'alcool sans apparition de cellules de levure de bière à aucun moment, aux dépens du glucose et de la mannite (1), ainsi que les résultats observés sur cette même formation dans les fruits par M. Lechartier, en 1869, et en dernier lieu, en 1894, par mes propres études relatives aux feuilles (2). M. H. Devaux indique aujourd'hui la même formation dans les tiges, en y joignant quelques données relatives à l'oxygène et à l'acide carbonique.

Signalons d'abord quelles précautions, souvent négligées, sont indispensables pour permettre de conclure à la préexistence de l'alcool dans une plante vivante.

Lorsqu'on recherche l'alcool dans des organes séparés d'une plante, fruits, tiges ou feuilles, il convient de les détacher de la plante entière, prise en terre et bien vivante, de les placer dans le vase distillatoire, et de les porter vers 100° dans un laps de temps extrêmement court, soit quelques minutes au plus pour l'ensemble de ces opérations, avant d'atteindre la température de distillation. Il convient aussi d'écarter toute section, contusion ou muti-

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 624-629.
(2) Voir *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 311.

lation préalable, susceptible de mélanger pendant un laps de temps supérieur à quelques minutes les liquides et les cellules de ces organes; ce mélange donnant très rapidement lieu par lui-même, avec ou sans le contact de l'air, et indépendamment de la vie de la plante complète, aux phénomènes de fermentation.

Il me paraît utile, à ce point de vue, de reproduire les données numériques d'une expérience de ce genre, effectuée dans des conditions correctes, par laquelle a été constatée la préexistence de l'alcool dans les feuilles du blé (mai 1893). On a introduit les feuilles, aussitôt coupées, dans un ballon taré; on a pesé le tout et déplacé l'air du ballon par un courant d'hydrogène pur (1).

Toutes ces opérations ont duré à peine quatre ou cinq minutes. On a plongé aussitôt le ballon rempli d'hydrogène dans un bain d'huile chauffé d'avance à 110°, le courant d'hydrogène étant continué pendant tout le temps. La température intérieure de 94° a été atteinte au bout de dix minutes. On a poursuivi, en condensant par refroidissement le liquide distillé, en même temps qu'on dosait l'acide carbonique (absorbé au delà par la potasse).

Le liquide distillé renfermait une petite quantité d'alcool, soit 40^{mgr} environ (2), lequel avait passé d'ailleurs dès le commencement.

Le dégagement d'acide carbonique n'a pas suivi une marche corrélative, au moins pour la totalité, car il s'est prolongé pendant plusieurs heures. Pour $28^{gr},8$ de feuilles humides, c'est-à-dire $7^{gr},8$ de feuilles sèches, le poids de l'acide carbonique a été trouvé :

---

(1) *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 311.

(2) Dosage fait d'après la densité du liquide condensé. La nature même de l'alcool a été établie sur une autre expérience, faite sur 10^{kg} de feuilles.

			mgr
Après	1.30	.....	12,8
	2.30 consécutives	.....	9,1
	5 »	.....	22,7
	3.30 »	.....	10,4
	3 »	.....	2,4
	15.30		57,4

Cet acide carbonique résulte donc en partie de réactions autres que la fermentation alcoolique, réactions que j'ai d'ailleurs étudiées et définies dans des séries d'expériences spéciales (*Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 308).

D'après les résultats de l'expérience actuelle, il est prouvé qu'il préexistait de l'alcool formé pendant la vie de la plante. Mais on ne saurait garantir cette préexistence lorsqu'on maintient des organes isolés, feuilles, tiges ou fruits, contusés ou déchirés, dans une étuve, à une température inférieure à 50° ou 60°, pendant plusieurs heures, ni même au delà d'un quart d'heure; ou bien lorsqu'on les échauffe peu à peu avec de l'eau dans un alambic : quelques millièmes d'alcool, dans ces conditions, se trouvent formés, en grande partie pendant le cours même des manipulations destinées à le constater.

Ce n'est pas là une hypothèse, car j'ai constaté le fait à diverses reprises, par l'accroissement avec le temps de la dose d'alcool obtenue. J'opérais chaque fois sur 10^{kg} de feuilles de coudrier, dans le but de recueillir une dose d'alcool plus forte.

Mais ce mode d'opérer n'offre, je le répète, aucune garantie pour les dosages, ni même pour la démonstration de préexistence de l'alcool.

Si l'on veut opérer avec exactitude sur un poids de feuilles un peu notable, il convient de renoncer à doser l'acide carbonique et de faire arriver immédiatement sur les feuilles un courant rapide de vapeur d'eau.

En procédant ainsi, j'ai pu isoler une dizaine de grammes d'alcool éthylique et l'examiner. Cet alcool ne

contenait pas en proportion sensible d'alcool méthylique, mais une dose appréciable d'alcools supérieurs, et une trace de composé camphré.

L'alcool a été isolé en nature, par une suite de distillations fractionnées, suivie de sa séparation au moyen du carbonate de potasse pur et cristallisé, conformément à ce procédé que j'ai continué de faire dans les cas de ce genre. On isole ainsi l'alcool dans des liquides qui n'en renferment que quelques dix-millièmes. Dans tous les cas et comme certitude absolue, on a changé cet alcool en éthylène, dont la composition a été vérifiée par analyse eudiométrique.

Ce sont là des précautions indispensables; car la vue des stries, l'emploi du compte-gouttes, la formation de l'iodoforme, ne sont pas suffisants pour autoriser aucune conclusion certaine, relative à l'existence même de l'alcool. Tous les liquides organiques volatils et solubles dans l'eau fournissent des stries et donnent des indications au compte-gouttes. Or, un certain nombre de liquides de ce genre ont été signalés par différents auteurs dans les végétaux, et j'en ai moi-même obtenu quelquefois; la plupart produisent aussi de l'iodoforme et réduisent l'acide chromique.

L'emploi de semblables réactions ne permet de rien conclure, et il est regrettable que les physiologistes transforment souvent en affirmations positives des indications aussi vagues et aussi mal définies.

En résumé, d'après mes expériences, les feuilles jeunes de blé et de coudrier, prises dans les conditions normales de leur végétation opérée au contact de l'air, c'est-à-dire avec le concours bien connu et opposé des fonctions respiratoires (oxydantes) et chlorophylliennes (réductrices), les feuilles, dis-je, peuvent contenir de petites quantités d'alcool, quantités voisines de quelques dix-millièmes dans mes essais. Il est probable que cet alcool provient des hydrates de carbone de la plante; bien qu'il puisse aussi être formé par des réactions d'une autre nature, telles que

celles qui produisent un peu d'alcool méthylique dans certaines plantes.

Il convient maintenant de dire quelques mots sur le rapport entre l'acide carbonique produit et l'oxygène consommé, c'est-à-dire sur le coefficient respiratoire, $\frac{CO^2}{O}$, dont on abuse beaucoup en Biologie. J'en ai déjà signalé à plus d'une reprise l'insuffisance pour autoriser aucune conclusion précise et déterminée, tant en Physiologie animale qu'en Physiologie végétale (1). L'emploi de semblables indications doit se borner à mettre sur la voie de recherches plus approfondies et relatives à des principes complètement définis; mais il n'y supplée pas et s'il est seul employé, il est nuisible aux progrès de la Physiologie.

C'est ce qui résulte d'ailleurs, pour l'expérience faite sur les feuilles de blé, des données mêmes de cette expérience, telles que je viens de les rappeler.

Entre le poids de l'alcool, 40^{mgr} environ, et le poids total de l'acide carbonique, $57^{mgr},4$ recueillis, il n'existe aucun rapport simple. Il n'en existe pas davantage pour le poids d'acide carbonique recueilli pendant une heure et demie au début (12,8); ce dernier pouvant être regardé comme plus voisin de la dose préexistante avant distillation, quoiqu'il la surpasse assurément. La fermentation alcoolique proprement dite aurait dû fournir à peu près 40^{mgr} de CO^2; mais ce gaz ne demeure point renfermé dans les feuilles jusqu'au moment où on les détache.

L'acide carbonique obtenu plus tard, dans un courant lent d'hydrogène, et pendant la suite de l'opération faite au bain d'huile, est d'ailleurs indépendant d'une oxydation, qui serait attribuable à l'oxygène des atmosphères externes

(1) *Voir* entre autres mon Ouvrage : CHALEUR ANIMALE, *Principes chimiques généraux*, p. 15, 23, 39, 46 et suiv., 66, 68, 134, 141, 145 à 148, 164, 165, 167.

ou internes de la plante; cet oxygène ayant assurément été éliminé au bout d'une heure trente minutes. L'acide carbonique de cette période est un produit de décomposition, n'offrant aucune relation nécessaire avec l'alcool.

Ce n'est assurément pas que l'oxygène libre au début ne puisse concourir à accroître la dose de l'acide carbonique : un semblable phénomène est établi d'ailleurs par plusieurs de nos expériences, exécutées avec les feuilles, dans un courant d'air au lieu d'hydrogène.

Les recherches que nous avons publiées, M. André et moi, sur l'existence et la proportion des carbonates dans les plantes vivantes (1), montrent encore que, même à la température ordinaire, l'acide carbonique et les carbonates peuvent être formés dans certaines conditions : à la fois par fermentation alcoolique et par réactions indépendantes des fermentations.

Ces diverses circonstances interviennent pour modifier le rapport $\frac{CO^2}{O}$, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre ; et elles rendent incertaines toutes conclusions qui attribueraient ces variations à la formation d'un principe unique, tel que l'alcool. Mais je ne voudrais pas m'engager plus avant dans l'examen de problèmes aussi étendus : je me bornerai à encourager les jeunes savants qui s'occupent de ces importantes questions, en les engageant à en préciser les données analytiques et la signification exacte.

---

(1) *Chimie végétale et agricole*, t. III, p. 292-294.

RECHERCHES CRYOSCOPIQUES ET ÉBULLIOSCOPIQUES;

PAR MM. A. BATTELLI ET A. STEFANINI (1).

1. Dans la livraison de la *Zeitschr. f. physik. Chemie,* publiée le 30 décembre 1898, on trouve un Mémoire intéressant de M. J.-M. Raoult sur la *Cryoscopie de précision.* Dans ce Mémoire sont indiquées les précautions à prendre pour obtenir des valeurs exactes du point de congélation des solutions diluées.

Nous avions exposé, dans le mois d'avril 1898, des méthodes pour éviter les causes d'erreur qui se présentent dans les déterminations cryoscopiques et ébullioscopiques, et nous avions communiqué les résultats de quelques expériences faites sur les solutions diluées de sucre de canne et de tartre stibié. Notre Mémoire fut présenté au R. Institut Lombard pour le concours du prix Cagnola.

La nouvelle publication de M. Raoult, bien que l'auteur eût déjà exposé en grande partie ses expériences dans des Notes préliminaires, nous amène à publier *in extenso* nos résultats, d'autant plus que nos conclusions s'accordent avec celles de l'éminent chimiste de Grenoble. En outre, les recherches de cet auteur sont complétées par les nôtres, car nous avons expérimenté sur des concentrations plus faibles.

De même, les méthodes suivies par nous et par M. Raoult, pour déterminer la vraie température de congélation, se complètent mutuellement. En effet, nous avons indiqué les vraies corrections qu'il faut apporter à la température

(1) Ce Mémoire a été publié dans le *Nuovo Cimento,* 4e série, vol. IX; janvier 1899.

observée directement, tandis que M. Raoult a pu laisser de côté plusieurs de ces corrections en rendant négligeable la différence entre la température de convergence du bain cryoscopique et la température de congélation.

Nous prenons du Mémoire, présenté au mois d'avril de l'année dernière à l'Institut Lombard, la partie qui se rapporte aux mesures cryoscopiques, et nous saisissons l'occasion pour publier en même temps nos recherches sur l'ébullioscopie.

RECHERCHES CRYOSCOPIQUES.

2. Vers la fin du siècle passé, on connaissait, par les travaux de M. Blagden, que le point de congélation de l'eau qui tient en solution une substance quelconque dépend du poids de cette substance. Les différentes conditions que le phénomène présente furent ensuite étudiées par MM. Despretz, Dufour, etc., mais la vraie cryoscopie, telle que nous la comprenons aujourd'hui, commence avec les travaux de M. de Coppet (1) et de M. Raoult (2). Ces auteurs, en tenant compte de l'influence exercée par la concentration, ont introduit la notion de l'*abaissement moléculaire* du point de congélation. C'est de la détermination expérimentale de ce point que nous allons nous occuper.

Le procédé théorique pour mesurer la température de congélation d'un liquide n'est pas différent de celui qu'on emploie ordinairement, aussi bien pour déterminer la température de fusion de la substance précédemment solidifiée, que pour déterminer la température de solidification.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, vol. XXV, p. 502, et vol. XXVI, p. 98; 1872.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, vol. II, p. 93; 1884.

Cela est vrai quand il s'agit de liquides purs, homogènes, comme, par exemple, l'eau, le benzène, l'acide formique, etc. Mais pour les solutions, quand elles sont refroidies, il se présente une surfusion qu'on peut faire cesser en y jetant un petit morceau de glace. Il a été observé par M. Despretz que lorsque la surfusion cesse la température augmente rapidement, pour devenir ensuite stationnaire, et prendre constamment la même valeur pour une solution donnée, quel que soit l'abaissement de température subi précédemment par la solution.

Cette température constante, qu'on trouve à la cessation de la surfusion, est celle qu'on prend pour *point de congélation de la solution*.

La détermination de cette température doit être faite avec d'autant plus de précision que la solution, pour laquelle on veut déduire l'abaissement moléculaire, est plus diluée. Pour obtenir cette précision, on ne peut pas refroidir la solution d'une manière quelconque, au-dessous du point de congélation, et observer ensuite tout simplement ce qui arrive quand le milieu extérieur, ou la formation de glace, donne au récipient la chaleur nécessaire pour atteindre la température finale d'équilibre susindiquée. Il faut aussi tenir compte de plusieurs précautions, et de quelques corrections qu'il faut apporter à la lecture thermométrique directe; nous allons les exposer.

Précautions et corrections.

3. La température *vraie* de congélation est différente de la température apparente, stationnaire, qui suit la cessation de la surfusion; ce fait a lieu pour des causes de nature bien différente. C'est pour cela qu'il faut apporter des corrections à la lecture thermométrique. Ces causes d'erreurs peuvent être dues :

a. A l'échange de chaleur entre la solution et le milieu extérieur;

b. A la chaleur que l'agitation, nécessaire pour maintenir une température uniforme dans toute la masse, communique au liquide;

c. A la chaleur cédée ou absorbée par la glace qui se forme ou qui fond dans la solution;

d. Au changement que les variations de pression peuvent déterminer dans la température;

e. Aux différences de concentration de la solution, pour la formation de la glace (solidification du dissolvant);

f. A la nature de l'eau employée pour la solution;

g. A l'exactitude de la lecture thermométrique.

4. Nous allons voir quelle influence peuvent exercer ces différentes causes.

a. Échange de chaleur entre la solution et le milieu extérieur. — Admettons que, même dans le cas que nous étudions, la loi de Newton soit vraie. Si nous indiquons par θ la température du milieu dans lequel est placée la solution, et par t la température que cette solution possède dans le temps τ, on aura, pour la vitesse avec laquelle cette température t varie, la relation

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_a = C(\theta - t) \quad (1). \tag{1}$$

La constante C représente la vitesse avec laquelle la température de la solution varie, quand sa température diffère de 1°C. de celle du milieu. Cette constante est inversement proportionnelle à la masse et à la chaleur spécifique et directement proportionnelle à la surface totale du liquide.

---

(1) La lettre placée en bas, en dehors de la parenthèse, indique que, dans le calcul de $\frac{dt}{d\tau}$, on tient compte de la cause indiquée par la même lettre dans le paragraphe précédent.

L'influence de la correction due à cette cause sera d'autant plus appréciable que la masse de la solution employée sera plus petite, et que le thermomètre sera moins protégé contre le rayonnement extérieur.

Dans quelques appareils cryoscopiques (par exemple dans ceux de M. Lewis et de M. Jones) la solution n'est pas protégée contre le rayonnement dans sa partie supérieure au moyen du mélange frigorifique; celui-ci est placé seulement sur les côtés. Dans ces cas, pendant que le récipient se refroidit à la partie inférieure, il s'échauffe à la partie supérieure. On obtiendra ainsi une température d'équilibre t', qui sera plus élevée que celle du réfrigérant, et qui sera caractéristique pour chaque appareil.

b. Échauffement dû à l'agitation. — Si le liquide est agité d'une façon irrégulière, il est impossible d'évaluer l'échauffement qui en est la conséquence; mais, si l'agitation est faite d'une manière uniforme, on peut admettre que la quantité de chaleur communiquée au liquide est égale pour des temps égaux. La vitesse avec laquelle la température du liquide varie pour cette raison sera constante et l'on peut établir

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_b = \mathrm{K}, \tag{2}$$

où K est une constante, qui sera inversement proportionnelle à la masse et à la chaleur spécifique du liquide.

S'il n'existait pas d'autres causes d'erreur, l'effet résultant de ces deux premières serait représenté par l'équation

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{a,b} = \left(\frac{dt}{d\tau}\right)_a + \left(\frac{dt}{d\tau}\right)_b = \mathrm{C}(\theta - t) + \mathrm{K}. \tag{3}$$

Au moyen de cette équation, nous pouvons définir ce qu'on appelle la *température de convergence.*

Elle exprime la valeur t_0, appartenant à la température t, qui apparaît en (3), à laquelle la solution tendrait s'il n'y

avait pas à tenir compte de la correction c, c'est-à-dire si, dans la solution, il n'y eût ni formation, ni fusion de glace.

Il est évident que cette température t_0 sera celle qu'on obtiendra en faisant $\frac{dt}{d\tau} = 0$ dans la formule (3), c'est-à-dire la température où

$$C(\theta - t_0) + K = 0.$$

Or, de cette formule, on obtient

$$\theta = t_0 - \frac{K}{C},$$

et, en portant la valeur de θ dans (3), on a

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{a,b} = C\left(t_0 - \frac{K}{C} - t\right) + K,$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{a,b} = C(t_0 - t). \tag{4}$$

Cette équation, intégrée, nous donne

$$C(\tau_2 - \tau_1) = \log_e \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}; \tag{5}$$

elle pourra nous servir à déterminer expérimentalement la valeur de C.

Les conditions les plus favorables seront atteintes lorsque l'agitation aura été réduite au minimum.

c. Chaleur cédée ou absorbée par la glace. — L'évaluation exacte de la correction due à cette cause est plus difficile à être exécutée, car nous ne possédons pas des données précises sur la vitesse avec laquelle la glace se forme ou se dissout au sein des solutions. Pour bien étudier cette cause, il faut distinguer le cas dans lequel

la glace fond, du cas dans lequel la glace se forme au sein de la solution.

c_1. MM. Nernst et Abegg (1) admettent que, dans le cas de la fusion de la glace, la vitesse avec laquelle la glace se dissout est proportionnelle, à parité des autres conditions, à la différence entre la température de congélation vraie T_0, et la température actuelle t de la solution. A l'appui de leur proposition, ces auteurs citent des recherches de Boguski (2) sur les solutions des métaux dans les acides, et ils posent l'égalité

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{c_1} = C'(T_0 - t). \tag{6}$$

La constante C' sera directement proportionnelle à la surface totale de la glace ou du dissolvant solidifié, qui se trouve dans le liquide au temps τ, et à sa chaleur de fusion.

Mais ni les expériences de M. Boguski, ni celles de M. Spring (3), qui a étudié plus récemment ce problème, ne peuvent nous autoriser à faire usage d'une équation aussi simple que la formule (6), pour représenter la vitesse de fusion de la glace. Nous croyons donc plus probable l'équation présentée par M. Wildermann (4), qui l'a vérifiée avec beaucoup d'approximation en étudiant la fusion de cubes de glace placés dans l'eau ou dans des solutions différemment concentrées. On a

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{c_1} = K_1(T_0 - t)[(T_0 - t_s) - (t_l - t)],$$

où t_s représente la température à laquelle le liquide était surrefroidi au-dessous de la température T_0, et t_l est la

(1) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 682; 1894.
(2) *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 9, p. 1646; 1876.
(3) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. I, p. 209; 1887.
(4) *Phil. Mag.*, (5), t. XLIV, p. 459; 1897.

température du liquide avec lequel vient en contact la glace qui se sépare du liquide surrefroidi.

Mais $t_l - t$ est toujours très petit; on peut donc le négliger et écrire

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{c_1} = K_1(T_0 - t)(T_0 - t_s). \tag{7}$$

Sous cette forme, l'équation de M. Wildermann ne diffère guère de celle donnée par MM. Nernst et Abegg (6). En effet, puisque $T_0 - t_s$ est constant, en posant

$$K_1(T_0 - t_s) = K_2,$$

la formule (7) coïncide avec la formule (6). Mais, pour la discussion, la relation (7) a l'avantage de mettre en évidence un autre facteur, duquel dépend la vitesse de la fusion de la glace.

c_2. Une équation analogue à la relation (7) vaut, d'après les expériences de M. Wildermann, pour le cas où de la glace se forme dans un liquide refroidi au-dessous du point de congélation. On aura donc

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{c_2} = C_1(T_0 - t)(t - t_s). \tag{8}$$

Dans cette équation, la constante C_1 sera proportionnelle à la chaleur de fusion et à la surface de la glace qui s'y trouve et inversement proportionnelle à la chaleur spécifique du liquide.

d. Influence des variations de pression. — La température de fusion de la glace dépend de la pression à laquelle la glace est soumise; il est donc évident qu'à chaque température de congélation il existera une seule valeur pour la pression d'équilibre entre l'eau et la glace. Cela veut dire que, si une parcelle de glace se trouve en équilibre de fusion quand elle est située dans la couche

du milieu de la solution, à un niveau plus élevé elle augmentera de volume et, à un niveau plus bas, elle fondra.

Cette cause n'aura qu'une influence bien faible sur les résultats qu'on obtient dans les solutions aqueuses, car on sait que, par l'augmentation d'une atmosphère de pression, la température de congélation de l'eau varie seulement de 0°,0075. Pour 0^{m},10 de différence de niveau dans l'eau, la variation de température serait de 0°,000072; ce qui est bien inférieur aux erreurs d'observation dans les méthodes communes, et qui est dans l'ordre des fautes expérimentales dans les méthodes les plus soignées.

Toutefois, cette variation ne sera pas toujours négligeable pour d'autres dissolvants, car le changement, étant en raison inverse de la chaleur de fusion, peut atteindre des valeurs appréciables.

Par exemple, dans la paraffine, cette variation de température a été trouvée par M. Bunsen égale à 0°,04 environ pour chaque atmosphère.

Il sera donc utile d'agiter la solution aussi dans le sens vertical, d'autant plus que l'agitation verticale est nécessaire pour empêcher l'inégalité de la température dans les différentes couches du dissolvant.

Pour la même raison, il faudra, dans certains cas, tenir compte de la pression atmosphérique, pendant l'exécution de la mesure, pour faire ensuite la correction.

e. Variations de la concentration. — La concentration de la solution peut être indiquée, ou bien en grammes-molécules pour 1000^{gr} de dissolvant, ou bien en grammes-molécules par litre; c'est-à-dire que la concentration peut être indiquée en poids ou en volume. La première méthode a été employée par MM. Raoult, Tamman, Beckmann; la seconde, par M. Arrhenius.

Mais que l'on choisisse l'une ou l'autre méthode, ce qui est important, quand on veut évaluer l'abaissement

moléculaire, c'est de connaître la concentration de la solution au moment où l'on fait la lecture de la température de congélation. Or, à cause de la séparation de glace qui a toujours lieu, cette concentration subira des variations.

f. Influence de la nature du dissolvant. — Lorsqu'on étudie des solutions très diluées, il est d'une grande importance de s'assurer de la pureté du dissolvant. Il faut aussi tenir compte des différences que l'air, dissous dans le liquide, peut amener dans les résultats. En effet, les expériences de M. Ponsot (1) nous montrent que le point de congélation, pour les solutions de NaCl, est plus bas si ces solutions ont été faites avec de l'eau aérée que si elles ont été faites avec de l'eau qui vient d'être distillée. L'air dissous dans l'eau augmente donc le coefficient d'abaissement du sel en solution.

Il faudrait ainsi avoir des soins spéciaux pour que l'eau soit privée d'air (2).

g. Exactitude de la lecture thermométrique. — Dans les mesures des températures, il faut tenir compte des millièmes de degré; aussi les soins et les précautions doivent-ils être grands dans ces déterminations.

Il faut éviter toute faute dans la détermination du zéro de l'échelle et dans la rectification des divisions. Il est, de même, nécessaire de calculer très exactement la correction pour la colonne émergente et pour la pression extérieure; il faut, en outre, calculer ou rendre pratiquement nulle l'erreur due à la capillarité.

---

(1) *Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. X, p. 79; 1897). Paris, Gauthier-Villars; 1896.

(2) Cette précaution serait au contraire inutile d'après M. Raoult (*Zeits. f. phys. Chem.*, t. XXVII, p. 651; 1898), parce que l'eau absorbe bientôt tout l'air qu'elle peut tenir en solution; cette solution, rapide au commencement, devient beaucoup plus lente après deux heures environ.

Le retard du thermomètre peut avoir une influence non négligeable sur l'exactitude de la mesure. En effet, si nous observons la température de la solution au moyen d'un thermomètre peu sensible, on voit que la colonne de mercure peut rester fixe pendant un certain temps; si nous employons un thermomètre de plus en plus sensible, ce temps diminue jusqu'au point de devenir très court. Il peut donc arriver que l'instrument n'atteigne pas, à cause du retard, la température maxima à laquelle arrive la solution. Il faut tâcher de tenir compte de cette erreur ou de la rendre très petite.

Enfin, il sera utile d'éviter le rayonnement de chaleur qui peut se produire entre le réservoir du thermomètre et les parois du récipient.

Manière de tenir compte des différentes causes d'erreur.

4. Nous venons de passer en revue les différentes causes qui agissent sur l'exactitude de la détermination de la température de congélation. Il faut, à présent, examiner la manière d'en tenir compte, afin que les résultats d'une détermination cryoscopique soient satisfaisants. Nous commençons par l'*étude des phénomènes thermiques proprement dits,* c'est-à-dire par les trois premières causes de variation.

Étude des causes a, b, c. — Pour éclaircir la question, nous séparons le cas dans lequel il s'agit d'une seule détermination d'un point de congélation, de celui dans lequel on étudie la manière dont varie la dépression de cette température dans des solutions différemment concentrées.

A. — Détermination d'un point de congélation.

5. La différence qui passe entre les formules (7) et (8) rend nécessaire l'étude séparée des deux conditions c_1 et c_2, auxquelles elles se rapportent.

1. *Étude du cas où l'on a une fusion soit de la glace soit du dissolvant solidifié.* — Dans ce cas, on peut appliquer le principe de la superposition des effets dus à des causes différentes; alors la vitesse avec laquelle la température de la solution varie par les causes a, b, c, sera

$$\frac{dt}{d\tau} = +\,C(0-t) + K + K_1(T_0-t)(T_0-t_s);$$

c'est-à-dire, pour les conditions (3) et (4),

$$\frac{dt}{d\tau} = C(t_0-t) + K_1(T_0-t)(T_0-t_s). \tag{9}$$

Or il y aura certainement une valeur de la température t, que nous appellerons t', qui correspondra à l'équilibre entre la chaleur cédée et la chaleur absorbée en même temps par la solution, à cause de l'action simultanée des influences que nous venons de considérer. Pour cette température, nous aurons donc $\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{t'} = 0$; c'est-à-dire, nous aurons par la formule (9), et en posant $K_1(T_0-t_s) = K_2$,

$$t' = T_0 + \frac{C}{K_2}(t_0-t'). \tag{10}$$

Et, de celle-ci, on déduit enfin

$$t' = \frac{T_0 + \frac{C}{K_2}t_0}{1+\frac{C}{K_2}}. \tag{11}$$

Il faut remarquer que cette dernière équation est valable pour le cas dans lequel la température de convergence t_0 soit supérieure à la température de congélation T_0. Elle nous indique que, dans ce cas, la température à laquelle le thermomètre s'arrêtera ne sera pas égale à la valeur de la température vraie de congélation. La différence sera une quantité qui dépendra essentiellement des

conditions expérimentales employées. Elle nous donne aussi le moyen de rechercher quelles sont les meilleures conditions qui nous amèneront aux résultats les plus satisfaisants.

α. La condition idéale, comme l'indique la formule (10), serait celle d'obtenir

$$t' = t_0,$$

c'est-à-dire la température d'équilibre final égale à celle de convergence. Mais cela est impossible, pour la définition même de t_0, car il faudrait que n'existât pas la cause qui donne lieu à la correction c.

Il faut, toutefois, essayer de rendre $t_0 - t'$ aussi petit que possible. Il faudra, pour cela, choisir un procédé de surrefroidissement au moyen duquel la même quantité de liquide, pour la même valeur de $t_0 - t'$, se refroidit de la quantité la plus petite.

Pour rendre t' aussi voisin que possible de T_0, nous pouvons choisir sur les quantités C et K_2. Nous choisirons les conditions dans lesquelles C prend la valeur la plus petite et K_2 la valeur la plus grande.

β. *Valeur plus appropriée de la quantité de solution.* — Nous avons vu que C est inversement proportionnel à la masse du liquide. Il sera donc utile de prendre la quantité de solution, sur laquelle on fait les recherches, aussi grande que possible. Il ne faut pas pourtant dépasser une certaine limite, car C est directement proportionnel à la surface totale du liquide, ce qui nous amènerait à faire usage d'une petite quantité de solution. Nous ne pouvons rien dire de précis à ce sujet, parce que nous ne connaissons pas bien de quelle manière C dépend de la masse, de la surface et de la chaleur spécifique du liquide. On peut, toutefois, affirmer qu'on a un avantage en employant un récipient de forme sphérique, car cette forme, pour une surface donnée, renferme le maximum de volume.

La signification physique que nous avons déduite de la formule (1), pour la constante C, nous indique l'avantage d'employer certaines dispositions. Ces dispositions seraient celles qui feraient procéder les variations de température avec la plus grande lenteur, s'il n'y avait, au sein du récipient, ni formation ni fusion de dissolvant solidifié. Pour cette raison, un bain d'air serait préférable à un bain liquide, car, dans un bain liquide, la valeur de C peut devenir jusqu'à vingt fois plus grande que dans un bain d'air.

γ. Il est avantageux que la glace, qui se forme dans la solution, ait une surface aussi grande que possible, car la valeur de K_2 est proportionnelle à cette surface. Or, la formule (11) nous indique qu'il est utile que la valeur de K_2 soit grande.

Il faudra donc que le refroidissement, qu'on fait subir à la solution avant le dépôt de la glace, soit relativement grand. Il sera aussi avantageux que la glace se sépare sous forme de petites aiguilles aussi fines que possible. Ce dernier effet pourra être obtenu si la température du bain réfrigérant n'est pas trop basse; dans le cas contraire il se formerait des morceaux trop gros. L'agitation du liquide pourra favoriser la formation des petites aiguilles et empêcher que la glace adhère aux parois, au fond du récipient et au réservoir du thermomètre.

Il résulte de ce qui précède qu'il faut considérer comme défectueuses les méthodes dans lesquelles, au moment où l'on fait la détermination du point de congélation, presque toute la glace du liquide cryoscopique est fondue. En effet la valeur de K_2 serait alors assez petite.

II. Examinons à présent le cas dans lequel il y a *une formation de glace dans la solution*. La différence entre ce cas et le cas précédent consiste en ceci que dans nos considérations il faut substituer la formule (8) à la formule (7).

L'équilibre sera atteint au présent pour une température t' pour laquelle on ait

$$(12) \qquad \frac{dt}{d\tau} = C(t_0 - t') + C_1(T_0 - t')(t' - t_s) = 0.$$

C'est une équation de deuxième degré par rapport à t' et, en posant $\frac{C}{C_1} = a$, nous obtenons pour t' la valeur

$$(13) \quad 2t' = T_0 + t_s - a \pm \sqrt{(a - t_s - T_0)^2 - 4(T_0 t_s - a t_0)}.$$

Mais pour la discussion qui nous intéresse, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une formule aussi compliquée. On peut faire usage de l'autre formule, qu'on obtient de la formule (12)

$$(14) \qquad t' = T_0 + \frac{C}{C_1}\frac{(t_0 - t')}{(t' - t_s)}.$$

Cette équation, bien qu'elle ne soit pas résolue par rapport à t', servira toutefois à nous donner les indications nécessaires.

Puisque nous ne pouvons pas faire

$$t_0 - t' = 0$$

ni

$$t' - t_s = \infty,$$

pour rendre t' le moins possible différent de T_0 nous devrons :

1° Rendre $t_0 - t'$ aussi petit que possible;

2° Employer la plus grande quantité de solution que nous pourrons, afin que C représente une valeur aussi petite que possible;

3° Disposer les choses de façon que la glace qui se forme ait une grande surface, afin que C_1 acquière la plus grande valeur.

Nous voyons que ces conditions sont analogues à celles que nous avons obtenues dans le cas I; il est donc inutile d'y insister davantage.

Nous devons toutefois faire remarquer un avantage présenté par ce cas sur le cas précédent. La température de convergence y est inférieure à celle de congélation; la température de congélation apparente t' sera donc inférieure à la température vraie T_0. La glace qui se forme, ne pouvant fondre qu'à une température supérieure à T_0, pourra acquérir, par conduction, la température du liquide. Il ne sera donc pas nécessaire, dans ce cas, d'éviter la formation d'une couche de glace autour du réservoir du thermomètre.

B. DÉTERMINATION DU POINT DE CONGÉLATION DANS DES SOLUTIONS DIFFÉREMMENT CONCENTRÉES.

6. I. *Cas dans lequel on observe une fusion du dissolvant solidifié.* — Pour déterminer la dépression qu'une substance dissoute produit sur le point de congélation d'un dissolvant il est nécessaire de faire deux mesures : l'une pour le point de congélation du dissolvant, l'autre pour celui de la solution.

Les formules qui valent dans les deux cas sont les mêmes. Ce sont celles dont nous nous sommes servis pour les discussions précédentes. Il faut toutefois observer que dans ces formules les constantes C et K_2, et les valeurs des températures d'équilibre, de convergence et de congélation sont différentes pour les dissolvants purs et pour la solution.

En se servant de la formule (11) on aura, pour les dissolvants purs,

$$(15) \qquad t' = \frac{T_0 + \frac{C}{K_2} t_0}{1 + \frac{C}{K^2}} = \frac{T_0}{a} + \left(1 - \frac{1}{a}\right) t_0,$$

et pour la solution

$$(16) \qquad t'' = \frac{T_0 + \frac{C'}{K_2'} t_0'}{1 + \frac{C'}{K_2'}} = \frac{T_0'}{a'} + \left(1 - \frac{1}{a'}\right) t_0',$$

en ayant posé

$$(17) \qquad 1 = \frac{C}{K_2} = a, \qquad 1 + \frac{C'}{K'_2} = a'.$$

Pour la *dépression apparente* du point de congélation nous aurons donc

$$(18) \qquad t' - t'' = \frac{T_0}{a} - \frac{T'_0}{a'} + t_0 - t'_0 + \frac{t'_0}{a'} - \frac{t_0}{a}.$$

Il résulte avec évidence que ce qui nous intéresse d'obtenir, c'est de pouvoir rendre aussi petite que possible la différence entre a et a', et entre t_0 et t'_0. Examinons dans quelles limites nous pouvons y parvenir.

α. La différence $a - a'$, qui est égale à $\frac{C}{K_2} - \frac{C'}{K'_2}$, deviendrait égale à zéro si l'on pouvait vérifier la condition

$$\frac{C}{C'} = \frac{K_2}{K'_2}.$$

Mais nous devons observer que cette différence peut devenir très petite, si C diffère très peu de C′, et si K_2 diffère très peu de K'_2.

Or, on peut admettre que seulement la première de ces deux dernières conditions se vérifie toujours pour les solutions très diluées, dans lesquelles le surrefroidissement s'accomplit avec une vitesse à peu près égale à celle qu'on observe pour le dissolvant pur.

Quant à la seconde condition, il faut se rappeler que, pour obtenir la formule (11), nous avons posé

$$K_2 = K_1(T_0 - t_s).$$

Il faudra donc, si l'on veut que K_2 diffère très peu de K'_2, agir de façon que l'on ait le même surrefroidissement au-dessous de la température de congélation vraie, aussi bien pour le dissolvant pur que pour la solution. En ayant rempli cette condition, on peut admettre que, soit pour le dissolvant pur, soit pour les solutions très diluées, on ait $K_2 = K'_2$. Mais cela ne sera pas admissible pour les

solutions concentrées, à moins que le bain réfrigérant ne soit pas changé successivement, de façon que la température de convergence de la solution soit inférieure à la température de convergence du dissolvant pur, d'une quantité égale à l'abaissement du point de congélation de la solution étudiée.

β. La différence entre t_0 et t'_0 pourra toujours être rendue très petite pour des solutions très diluées; cela ne sera pas facile pour les solutions concentrées.

Lorsque les conditions expérimentales seront telles qu'on puisse admettre $a = a'$ et $t_0 = t'_0$, nous aurons par la formule (18) la relation

$$(19) \qquad t' - t'' = \frac{T_0 - T'_0}{a} = (T_0 - T'_0) : \left(1 + \frac{C}{K_2}\right).$$

Cette dernière relation nous amène à conclure que les conditions expérimentales plus favorables pour une bonne mesure d'une dépression, dans le point de congélation, sont les mêmes que celles qui valent pour la mesure d'un point de congélation. En effet, la formule (19) nous montre que $t' - t''$ s'éloignera le moins possible de $T_0 - T'_0$, lorsque C acquerra la valeur la plus petite, et K_2 la valeur la plus grande possible.

II. *Cas dans lequel du dissolvant se solidifie dans la solution.* — Sans trop nous étendre dans l'exposition de toutes les formules algébriques qui amènent au résultat final, il nous suffira de dire que l'on peut suivre une méthode parfaitement semblable à la précédente. En procédant ainsi, lorsque les conditions expérimentales permettent d'admettre $C = C'$ et $C_1 = C'_1$, $t' - t_s = t'' - t'_s$, $T_0 - t_s = T'_0 - t'_s$, par la formule (14), on obtient la relation

$$(20) \qquad t' - t'' = T_0 - T'_0 + \frac{C}{C_1} \frac{t_0 - t'_0}{T_0 - t_s}.$$

Cette équation nous montre que, pour évaluer l'erreur

commise dans une mesure de ce genre, il faudrait connaître les valeurs C et C_1, celles de $t_0 - t'_0$ et celles de $T_0 - t_s$.

Les meilleures conditions sont ici encore les mêmes que nous avons trouvées dans le cas I. Ici aussi, on a l'avantage, qu'il n'est pas nécessaire d'éviter la formation de la couche de glace sur le réservoir du thermomètre.

7. Étude des causes *d*, *e*, *f*, *g*. — Après l'étude des variations dues aux trois premières causes, nous allons examiner l'action des autres influences.

d. Pression atmosphérique. — L'influence de la pression sur la température de congélation est donnée par la formule bien connue de M. James Thomson

$$\frac{dt}{dp} = \frac{1}{E}\frac{T}{L}(v' - v),$$

où dt représente la variation de la température due au changement dp de la pression; T la température absolue de la congélation, L la chaleur de fusion, v' et v les volumes spécifiques à l'état liquide et à l'état solide.

Il faut toutefois remarquer que les variations, observées dans la température de congélation par effet de la pression, doivent être attribuées, pour la plus grande partie, à l'influence de la pression sur le réservoir du thermomètre.

Ainsi, par exemple, M. Lewis (1) a trouvé les valeurs suivantes pour le point de congélation de l'eau, déterminé à différentes pressions :

Pression atmosphérique.	Différences.	Point de congélation.	Différences.
759	mm	4855	°
	9,8		0,0036
749,5		4819	
750,2		4832	
	6,3		0,0016
756,5		4848	
752,6		4839	
	8,7		0,0026
761,3		4865	

(1) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 365; 1894.

Pour chaque millimètre de variation dans la colonne barométrique, on aurait ainsi une différence de $0^{\circ},0003$. M. Loomis (1) trouve, au contraire, $0^{\circ},00016$.

Ces valeurs sont bien différentes de celles qui seraient dues, théoriquement, à la variation que le point de congélation présente sous l'action de la pression. Cela montre que l'effet de la pression se fait sentir sur le réservoir du thermomètre, lequel change de volume par la pression à laquelle il est soumis. De la correction qui s'y rapporte nous parlerons au § *g*.

e. Concentration de la solution. — Il faut d'abord évaluer l'importance de la variation que la séparation de la glace dans la solution peut amener sur le point de congélation. Si la solution, avant d'exécuter la lecture thermométrique, avait été refroidie de n degrés au-dessous du point de congélation, la même solution devra être chauffée de n degrés avant d'atteindre la température de congélation. Or, la chaleur nécessaire sera fournie en petite partie par l'agitation du liquide, et dans la plus grande partie sera fournie par la chaleur de fusion du dissolvant. Dans le cas de solutions aqueuses, la solution aura donc été rendue plus concentrée de $\frac{100n}{80}$ pour 100. La concentration de la solution, au moment où l'on observe l'abaissement du point de congélation, sera donc $\frac{100}{100-\frac{100n}{80}}$ fois plus grande que celle que cette même solution possédait avant d'être envahie en partie par la congélation.

Il faudra donc, dans les calculs de la dépression moléculaire, employer, pour la concentration de la solution, la valeur ainsi corrigée. Dans la majorité des cas, cette correction peut être suffisante. Mais, quand il sera possible, il sera avantageux de prendre dans l'éprouvette

(1) *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 393; 1894.

cryoscopique une partie de la solution, au moyen d'une pipette effilée déjà refroidie à la température du bain cryoscopique. Sur cette portion, on déterminera ensuite la concentration, ou bien par une méthode directe (analyse quantitative), ou bien par une méthode indirecte (pouvoir rotatoire, etc.), suivant les cas.

On peut aussi remarquer que, lorsque $t_0 - t' = \pm 0^\circ,4$, la vitesse du réchauffement ou du refroidissement est d'environ $0^\circ,0012$ à la minute. Par conséquent, la quantité de glace qui se forme ou qui se dissout en quinze minutes est de $\frac{18}{1000}$ environ, et la concentration de la solution varie de 0,025 pour 100 toutes les quinze minutes.

Il a été toutefois observé par M. Ponsot (1) que, quand le rayonnement est très petit (surfusion de -1°, abaissement non supérieur à -2°), la concentration de la solution reste constante pour une demi-heure environ après l'établissement de la température maxima fixe.

f. Nature du dissolvant. — L'influence, qui peut être exercée par le manque de pureté du dissolvant, est très grande, mais il est superflu d'insister sur ce point, parce qu'il faut supposer que chaque expérimentateur prend sans doute toutes les précautions voulues.

Du reste, en employant l'eau comme dissolvant, on peut admettre que les traces d'impureté, qu'elle contient presque toujours, produisent le même effet (adjonctif) sur le point de congélation de l'eau, et sur celui des solutions.

Il sera toutefois utile, surtout si l'on veut comparer les résultats obtenus avec des solutions diluées, de s'assurer du degré de pureté de l'eau. On peut, par exemple, en déterminer la conductibilité spécifique qui, pour l'eau très pure, devrait être $0,04 \times 10^{-10}$ à 18°C. (2).

Quant à l'influence de l'air dissous, M. Ponsot trouva

(1) *Loc. cit.*

(2) KOHLRAUSCH et HEYDWEILLER, *Berl. Ber.*, t. XVI, p. 295; 1894.

que, pour des solutions de NaCl, le point de congélation, en employant de l'eau aérée, peut devenir inférieur de 1,2 demi-millième de degré à celui que l'on a pour l'eau distillée deux fois et maintenue à 7° C. pendant trois heures environ.

Il résulte de nos expériences que la différence entre le point de congélation de l'eau pure et absolument privée d'air (obtenue de la façon que nous indiquerons dans la suite), et celui de l'eau pure saturée d'air atteint $\frac{1,7}{1000}$ de degré. Cette différence, pour une solution de sucre renfermant 0,4 gramme-molécule par litre, est de $\frac{1,0}{1000}$ de degré.

g. Étalonnement et lecture du thermomètre. — Le premier soin devra être apporté à la détermination du zéro et à la valeur, exprimée en degrés, des divisions successives. On sait (1) que, pour déterminer le zéro, on ne peut pas se servir de la glace obtenue par l'eau distillée, si l'on veut être sûr du millième de degré; il faut aussi que l'eau soit privée d'air. En outre, puisqu'il s'agit de thermomètres à grand réservoir, en faisant le calcul de la position du zéro, il faut tenir compte de la pression externe et de la pressiou interne exercée sur le réservoir. Après avoir fait la détermination, il ne faut pas tenir l'instrument exposé longtemps à une température supérieure à 10° ou 15° avant de l'employer pour la solution, car, dans ce cas, le zéro peut rester déplacé de $\frac{1}{1000}$ de degré et davantage.

M. Abegg (2) attire l'attention sur une autre cause possible de déplacement du zéro. Un peu de mercure peut distiller dans le tube capillaire depuis le réservoir supérieur, qui se trouve ordinairement dans ces thermomètres

(1) GUILLAUME, *Thermométrie de précision*, p. 118.
(2) *Wied. Ann.*, t. LXIV, p. 486; 1898.

très sensibles. Mais il est évident que, en suivant les précautions que nous venons d'indiquer, une telle cause d'erreur est complètement évitée.

Pour compléter l'étalonnement du thermomètre, il ne peut pas suffire de calibrer le tube avec tous les soins, mais il faut aussi déterminer avec toute l'exactitude un autre point de la graduation, par comparaison avec un bon étalon.

Lorsque l'instrument est employé pour déterminer la température de congélation de la solution, il faut apporter, à la lecture directe, les corrections pour la pression capillaire, pour la pression appartenant à la hauteur de la colonne dans l'intérieur du réservoir et pour la pression exercée à l'extérieur par la solution. On se sert des coefficients déterminés dans ce but; ces corrections sont nécessaires, car, dans ces thermomètres, elles peuvent atteindre quelques millièmes de degré. On peut, toutefois, éliminer pratiquement l'erreur de la capillarité, en frappant légèrement et souvent sur le thermomètre, surtout un peu avant la lecture. Mais on ne pourra négliger *a priori* les deux autres erreurs, surtout si le thermomètre est divisé au moins en centièmes de degré.

La correction la plus importante est celle qui se rapporte à la colonne émergente. Même en y apportant tous les soins, cette correction présente toujours quelque incertitude. Il est donc préférable de l'éliminer en portant aussi la colonne à une température égale ou très voisine de celle de la solution.

Il sera de même utile d'éviter le rayonnement de chaleur entre le réservoir du thermomètre et les parois du récipient, en entourant le réservoir avec une gaine, qui ne doit pas pourtant empêcher le mélange parfait de la solution.

Enfin, dans des mesures d'une telle précision, il faut

éviter l'erreur de parallaxe dans la lecture. Dans ce but, il sera avantageux de faire deux lectures pour chaque température, en faisant tourner le thermomètre de 180° autour de son propre axe.

L'énumération de toutes ces précautions nous fait connaître la difficulté d'obtenir une indication exacte avec des thermomètres à mercure aussi sensibles.

Détermination des constantes.

8. Pour pouvoir tenir compte, d'une manière convenable, des corrections dues aux causes a, b, c que nous avons indiquées plus haut, il faut pouvoir déterminer les valeurs de quelques constantes qui apparaissent dans nos formules.

Il ne sera pas inutile de discuter les méthodes qui peuvent servir à ces déterminations.

α. *Détermination de la constante* C (vitesse de la variation de la température à cause du rayonnement) *et de la température de convergence* t_0. — L'équation (5) est celle qui doit être employée. Elle nous donne

$$C = \frac{1}{\tau_2 - \tau_1} \log e \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}, \tag{21}$$

où t_0 est la température de convergence, t_1 et t_2 sont les températures lues aux temps τ_1 et τ_2.

Pour trouver C, il faut d'abord déterminer t_0. Or, la formule (21) nous donne, pour deux couples d'observations :

$$C(\tau_2 - \tau_1) = \log e(t_0 - t_1) - \log(t_0 - t_2),$$
$$C(\tau_3 - \tau_1) = \log e(t_0 - t_1) - \log(t_0 - t_3);$$

et, par ces formules, nous avons

$$\frac{t_0 - t_3}{t_0 - t_1} = \left(\frac{t_0 - t_2}{t_0 - t_1}\right)^{\frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1}}. \tag{22}$$

Pour calculer facilement, à l'aide de cette dernière équation, la valeur de t_0, il faudra lire les températures à des intervalles de temps tels qu'on ait $\frac{\tau_3 - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} = 2$. Alors, en résolvant l'équation qui en résulte, on aura

$$t_0 = \frac{t_1 t_3 - t_2^2}{t_1 + t_3 - 2t_2}. \qquad (23)$$

MM. Nernst et Abegg déterminaient t_0 en étudiant le refroidissement que subissait l'eau, placée dans l'éprouvette cryoscopique à la température de la chambre, pendant qu'elle était agitée dans le bain réfrigérant de la même manière que quand on déterminait le point de solidification.

Pour faciliter la recherche de t_0 faite de cette façon, on peut observer que, dans la formule $\frac{dt}{d\tau} = C(t_0 - t)$, on a $t = t_0$ pour $dt = 0$.

Par conséquent, en portant sur un système d'axes orthogonaux les dt comme ordonnées et les t comme abscisses, on obtient une ligne qui coupe l'axe des abscisses dans le point correspondant à la température de convergence. Il faut, toutefois, faire les observations pour des températures assez voisines de t_0.

Puisque la température de convergence dépend du réchauffement produit par l'agitateur, celui-ci devra être soumis à un mouvement régulier, et qui devra être égal à celui qui servira dans les mesures de T_0. Mais la température de la chambre aussi a une influence sensible sur la valeur de t_0, lorsqu'on emploie des appareils dans lesquels l'air, par un défaut de l'agitateur, se mélange au liquide, ou bien des appareils dans lesquels le liquide n'est pas complètement protégé contre le rayonnement.

Une fois qu'on aura déterminé t_0, soit au moyen de la formule (23), soit au moyen de la méthode graphique que

nous venons d'exposer, il est bien facile de trouver, par la formule (21), la valeur de C. Il serait superflu d'insister sur ce point.

β. *Détermination de* K_2. — Dans ce but, on emploie la formule (10), laquelle [en nous rappelant que nous avons posé $K_2 = K_1(T_0 - t_0)$] nous donne

$$t' - T_0 = \frac{C}{K_2}(t_0 - t'). \tag{24}$$

Dans cette équation, C et t_0 peuvent être considérées comme connues, parce qu'on les trouve au moyen des indications précédentes; mais, outre l'inconnue K_2, il y a aussi l'autre inconnue T_0. Mais, en faisant deux déterminations pour une même solution, avec des bains réfrigérants à des températures différentes, on a deux équations, c'est-à-dire la formule (24) et l'autre semblable

$$t'' - T_0 = \frac{C}{K_2}(t'_0 - t''); \tag{25}$$

et, de ces deux formules, on obtient

$$K_2 = \frac{C[(t_0 - t') - (t'_0 - t'')]}{t' - t''}. \tag{26}$$

Nous voyons donc que, pour trouver K_2, il faut déterminer les deux températures de convergence t_0 et t'_0, et la constante C.

γ. *Détermination de* C_1. — En faisant deux déterminations successives sur la même solution, en employant deux températures différentes du bain réfrigérant, nous obtenons de la formule (14), par un procédé analogue au précédent, les deux formules

$$t' - T_0 = \frac{C}{C_1}\frac{t_0 - t'}{t' - t_s},$$

$$t'' - T_0 = \frac{C}{C_1}\frac{t'_0 - t''}{t'' - t_s},$$

desquelles il résulte

$$C_1 = \frac{C}{t' - t''}\left(\frac{t_0 - t'}{t' - t_s} - \frac{t'_0 - t''}{t'' - t_s}\right). \qquad (27)$$

Ici nous avons supposé que t_s reste la même dans les deux expériences : il est, en effet, possible de provoquer toutes les deux fois le même surrefroidissement.

Puisque C, t_0 et t'_0 peuvent être considérées comme connues (car on peut les trouver avec les méthodes indiquées plus haut), la formule (27) sert à trouver la valeur de C_1.

La recherche des valeurs des C, C_1, K_2 et t_0 est indispensable pour une détermination exacte de la température vraie de congélation T_0. C'est, en effet, au moyen de la connaissance de ces valeurs que les formules (11) et (14), suivant les cas, nous donneront la valeur de la température d'équilibre observée t'', pour avoir la valeur de T_0.

Comme conclusion générale de tout ce que nous avons dit ci-dessus, il nous semble qu'il faut accepter le jugement de Wildermann (1). C'est-à-dire : Même en admettant que tous les expérimentateurs emploient un thermomètre parfait, et qu'ils éliminent toute cause d'erreur purement expérimentale, les résultats obtenus avec les différentes méthodes seraient presque toujours entachés des erreurs produites par les conditions qu'on emploie pour atteindre l'équilibre des températures.

Une température apparemment constante du point de congélation ne donne aucune indication sur la valeur absolue de la température de congélation obtenue; ni une dépression, obtenue par deux points de congélation apparents pour le dissolvant et pour la congélation (même si chacun d'eux reste constant pendant la détermination),

(1) *Phil. Mag.* (5), t. XLIV, p. 485; 1897.

nous indique quelle devrait être la valeur exacte de la dépression. Une répétition de l'expérience dans les mêmes conditions doit amener approximativement au même résultat; mais cela ne suffit pas pour assurer son exactitude.

Seule l'étude des valeurs C, C_1, K_2, t_0 peut fournir des indications sur l'exactitude des résultats. Cela explique, d'après nous, les divergences entre les valeurs obtenues par différents expérimentateurs, qui ne se sont pas occupés d'apporter les corrections nécessaires à la température observée.

Dans le calcul de l'abaissement moléculaire des solutions, il faut aussi tenir compte de la cause e; mais, à ce sujet, nous avons dit aux pages 82 et 83 ce qui est nécessaire. Nous ne croyons pas, de même, qu'on puisse faire d'autres observations sur la cause f, après ce que nous avons dit à la page 84. Puisqu'il n'a pas été fait d'études sur la manière de prévoir l'influence de cette cause, il ne reste qu'à employer le dissolvant aussi pur que possible, et désaéré toujours de la même manière. Il est inutile de remarquer que, pour faire les solutions, il faudra employer le même liquide qui a servi à déterminer le zéro. Avant de quitter ce sujet, il ne sera pas déplacé d'indiquer l'opinion de M. Loomis (1). D'après cet auteur, l'erreur expérimentale complexive d'une méthode cryoscopique pourrait être évaluée directement. On répète plusieurs fois, dans une journée où la pression atmosphérique reste constante, le point de congélation de l'eau. Les différences entre les valeurs trouvées dans les différentes déterminations fourniraient une indication suffisante des erreurs expérimentales, qui sont dues à l'ensemble de toutes les causes exposées plus haut.

D'après ce que nous avons dit à la page précédente, il

(1) *Wied. Ann.*, t. LVII, p. 531; 1896.

nous semble qu'une telle méthode n'amènerait pas toujours à des résultats sûrs.

Revue critique des recherches antérieures aux nôtres.

9. Après avoir exposé les mesures qui doivent être suivies pour une détermination exacte d'un point de congélation, nous allons passer en revue les méthodes cryoscopiques plus dignes de foi employées jusqu'ici. Nous nous arrêterons, de préférence, sur les recherches plus importantes, et nous analyserons, en même temps, les observations que d'autres auteurs ont pu faire sur ses expériences.

10. *Recherches de MM. Nernst et Abegg* (1). — Les corrections qui sont nécessaires dans les expériences cryoscopiques, à cause de l'échange de chaleur entre la solution et l'extérieur, ont été introduites, pour la première fois, par MM. Nernst et Abegg. Ces auteurs, pour la valeur de la température apparente de congélation, ont employé l'équation

$$t' = T_0 + \frac{C}{K_1}(t_0 - t'), \tag{28}$$

qui diffère de la formule (10) seulement par ceci que, dans (28), la K_1 ne renferme pas le facteur $T_0 - t_s$.

D'après MM. Nernst et Abegg, la formule (28) pourrait être appliquée aussi bien quand la température de convergence est supérieure à la température de solidification, que quand elle en est inférieure. Mais nous avons vu [équations (11) et (12)] que ces deux cas doivent être considérés séparément.

L'appareil employé par MM. Nernst et Abegg pouvait

(1) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 681; 1894.

contenir 100^{cc} environ de liquide et il était entouré par un cryohydrate de glace et alun (température de $-0°,47$), de manière à empêcher le rayonnement vers l'extérieur, même depuis la partie supérieure. L'agitateur présentait un mouvement vertical assez rapide. Un thermomètre Beckmann marquait les centièmes de degré.

Pour les solutions de sucre présentant une concentration de 0,01785 à 0,1269 grammes-molécules par litre, MM. Nernst et Abegg ont trouvé des dépressions moléculaires du point de congélation comprises entre 1,81 et 1,93, c'est-à-dire passablement concordantes avec la valeur théorique 1,87.

11. *Recherches de M. Jones.* — Des objections aux mesures de MM. Nernst et Abegg ont été faites par M. Jones. Cet auteur a fait remarquer qu'on ne peut pas accepter comme exact l'emploi d'une même constante K, aussi bien pour l'eau que pour les solutions. M. Jones a en outre soulevé des doutes sur la pureté des produits chimiques employés. En reprenant les expériences déjà exécutées avec une méthode qu'il avait décrite précédemment (1), M. Jones a fait d'autres mesures sur l'abaissement moléculaire du sucre de canne bien pur, avec une éprouvette cryoscopique contenant 1^{lit} environ de solution. Il s'est servi d'un thermomètre à gros réservoir, divisé en millièmes de degré (2).

Les valeurs obtenues par M. Jones pour la dépression moléculaire du sucre varient de 1,98 à 2,19; elles augmentent avec la diminution de la concentration.

M. Raoult (3) aussi a trouvé des valeurs qui s'éloignent de la valeur théorique; d'après M. Jones, ces divergences seraient analogues à celles que présentent les gaz à pres-

(1) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XI, p. 532; 1893.
(2) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XL, p. 383; 1896.
(3) *Revue scientifique*, 15 sept. 1895.

sions très basses par rapport à la loi de Boyle-Gay-Lussac.

Mais ces résultats ont été réfutés par M. Wildermann (1), qui a soulevé quelques doutes sur l'erreur qui peut être produite par la couche de glace qui se forme sur le réservoir du thermomètre. En outre, M. Kohlrausch (2) a fait remarquer que des erreurs peuvent être données par l'emploi d'un thermomètre dont le réservoir contient 200^{gr} environ de mercure.

La méthode de M. Jones présente encore, d'après nous, d'autres difficultés. En effet, pour diminuer l'influence du rayonnement dans le récipient cryoscopique, ce récipient a une capacité de 1200^{cc} et il est très large. Le rayonnement qui se fait à la partie supérieure, laquelle n'est pas protégée par le cryohydrate, et qui tend à le réchauffer, doit être compensé par une action réfrigérante énergique sur les parties latérales, ce qu'on obtient en entourant le récipient avec un mélange de glace et de sel. Cela détermine dans le récipient cryoscopique une surfusion que M. Jones fait cesser quand le liquide arrive à $-1°$ ou $-2°$ C. Ainsi, les abaissements moléculaires atteignent des valeurs assez grandes à la limite de la dilution; mais ils diminuent rapidement à mesure que la concentration augmente et ils peuvent même devenir plus petits que ceux obtenus par d'autres méthodes.

Une autre cause d'erreur que présente la méthode de M. Jones tient à l'usage que cet auteur a fait de bains réfrigérants, formés par des mélanges de glace et de sel qui pouvaient descendre jusqu'à $-20°$ C. La correction, due à ce fait, pourrait, dans quelques cas, atteindre $0°,01$ C.

Nous croyons donc que les valeurs trouvées par M. Jones

(1) *Phil. Mag.* (5), t. XL, p. 392; 1896.
(2) *Wied. Ann.*, t. LI, p. 524; 1894.

et que nous avons rapportées plus haut ne peuvent pas être acceptées comme indiquant les *vraies* dépressions moléculaires, malgré les justifications données par l'auteur pour soutenir l'exactitude de sa méthode.

12. *Recherches de M. Loomis.* — Dans le but de protéger autant que possible la solution, dans la partie qui entoure le réservoir du thermomètre, contre l'action de l'air supérieur, M. Loomis s'est servi d'une éprouvette assez longue, d'une capacité de 200^{cc}. Tout l'appareil était protégé contre le rayonnement extérieur au moyen d'un récipient métallique entouré d'une double enveloppe de feutre. Pour des solutions de sucre (allant de 0^{gr},1 à 0^{gr},2 par litre), M. Loomis a obtenu des dépressions moléculaires qui varient de 1,7 à 1,96. Mais M. Ponsot (1) a fait observer que ces valeurs peuvent être erronées à cause de la surface de rayonnement, trop grande en comparaison de la capacité de l'éprouvette, et à cause de la trop petite vitesse de formation de la glace, car la congélation était obtenue après une surfusion à — 0°,15.

On ne peut pas, de même, accepter l'observation faite par M. Loomis, d'après laquelle la température de convergence dans la méthode qu'il employait devait être considérée comme coïncidente avec la température de congélation. L'observation de M. Loomis est basée sur le fait qu'il a trouvé la température de congélation de l'eau indépendante de la quantité de glace présente. Or cette constance pourrait tenir à la valeur très grande de K_2 dans la formule (11).

Nous croyons qu'on peut accorder plus de confiance aux expériences plus récentes (2) faites par M. Loomis dans l'hiver 1895-1896 à température extérieure de 3°C., dans lesquelles l'auteur a réduit les erreurs expérimen-

(1) Voir plus loin les recherches sur la congélation, etc.
(2) *Wied. Ann.*, t. LX, p. 523; 1897.

tales au minimum. Les résultats ainsi obtenus s'accordent avec la théorie d'Arrhenius pour LiCl, $CaCl^2$, $SrCl^2$, $C^2H^4O^2$, $C^4O^6O^6$, $C^4H^6O^4$, mais l'accord cesse pour NO^3H, KOH, NaOH. Le désaccord diminue toutefois avec l'augmentation de la concentration.

13. *Recherches de M. Wildermann.* — Les recherches de M. Wildermann (1), exécutées avec la méthode de Lewis (2), qui a apporté des améliorations notables aux méthodes précédentes, ont donné des résultats conformes à la relation de van t'Hoff, aussi bien pour le sucre que pour l'urée et pour l'alcool éthylique, et surtout pour les solutions plus diluées, pour lesquelles seulement la loi de van t'Hoff a été établie.

M. Wildermann a fait les corrections nécessaires aux lectures thermométriques, et il a aussi tenu compte des variations que subit la concentration de la solution à cause de la formation de la glace. Dans les Tables qui renferment les résultats qu'il a obtenus, M. Wildermann met aussi en évidence la cause d'erreur qui provient de la formation d'une couche de glace sur le réservoir du thermomètre. Par exemple, la dépression moléculaire de la solution la plus diluée qu'il ait étudiée descend à la valeur de 1,51 à cause de ce dépôt de glace; lorsque cette cause d'erreur est éliminée, la même solution atteint la valeur de 1,77.

Le soin apporté par M. Wildermann dans ses recherches nous donne certainement beaucoup de confiance dans ses résultats.

14. *Recherches de M. Ponsot.* — Les résultats obtenus par M. Ponsot par la méthode décrite en détail dans ces *Annales* (3) sont bien différents de ceux publiés par les autres expérimentateurs. Pour le chlorure de sodium, cet auteur

(1) *Phil. Mag.*, 5e série, t. XL, p. 119; 1896.
(2) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XV, p. 365; 1891.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. X, p. 79; 1897.

trouve des abaissements moléculaires plus petits que ceux obtenus par presque tous les autres physiciens et les différences atteignent des valeurs notables pour les concentrations faibles. M. Ponsot attribue ces divergences aux erreurs systématiques présentées par la méthode ordinaire de congélation, laquelle est provoquée après la surfusion dans une éprouvette soumise à un rayonnement plus ou moins intense. Avec cette méthode, la lecture thermométrique ne donnerait pas la température d'équilibre entre la glace et la solution. Seuls les résultats de MM. Nernst et Abegg s'approchent suffisamment de ceux de M. Ponsot, ce qui, d'après M. Ponsot, serait dû aux corrections apportées par MM. Nernst et Abegg à leurs mesures directes.

Pour le sucre de canne aussi, les résultats de M. Ponsot sont différents de ceux obtenus précédemment. L'abaissement moléculaire augmente constamment avec la concentration, exprimée en poids de sucre sur 100^{gr} de solution. En exprimant, au contraire, la concentration par le poids de sucre ajouté à 100^{gr} d'eau, l'abaissement moléculaire est sensiblement constant pour les dilutions faibles et augmente ensuite avec la concentration.

La méthode de M. Ponsot est certainement parmi les meilleures et, exécutée avec les précautions nécessaires, elle peut donner des résultats très dignes de confiance. Nous croyons toutefois qu'il aurait fallu éviter le mouvement vertical imprimé au thermomètre.

Pour pouvoir juger avec certitude le degré de précision des résultats obtenus, il aurait été nécessaire que M. Ponsot indiquât chaque fois les substances qu'il a employées pour former les cryosels. La partie essentielle de sa méthode consiste dans ce qu'il a cherché à éliminer les effets du rayonnement, en plaçant la solution cryoscopique dans un milieu à température constante et très voisine de celle à laquelle la solution avait été précédem-

ment refroidie. M. Ponsot affirme que, par ce moyen, il a pu négliger les corrections relatives au rayonnement. Mais pour constater jusqu'à quel point le fait est admissible, il faudrait connaître les températures des différents bains réfrigérants employés par M. Ponsot.

15. *Nouvelles recherches de M. Abegg.* — M. Abegg (1) a fait de nouvelles recherches en se servant de la méthode employée précédemment par lui et par M. Nernst, mais en y apportant des modifications. Il s'est efforcé de prendre des précautions plus grandes pour assurer une lecture exacte du point de congélation. Ces expériences ont été faites sur les solutions de sucre, et M. Abegg a employé un récipient cryoscopique ayant la capacité d'un litre, et un thermomètre divisé en millièmes de degré.

Les résultats obtenus par M. Abegg pour les solutions de sucre montrent des différences qui ne dépassent pas le 3 pour 100 entre une concentration et l'autre. Les dépressions moléculaires sont comprises entre 1,83 et 1,88 pour les dilutions qui varient de 0,00441 à 0,0422 gramme-molécule par litre. La valeur moyenne est donc voisine de la valeur théorique 1,87 qu'on déduit de la théorie de van t'Hoff.

16. *Méthode récente de M. Raoult.* — Une méthode commode et élégante pour obtenir la constance de la température dans le liquide crysoscopique est celle employée récemment par M. Raoult (2). Cet auteur entoure l'éprouvette cryoscopique avec un bain d'éther, dans lequel la température voulue est maintenue constante au moyen d'un courant d'air qu'on fait circuler avec une vitesse appropriée.

---

(1) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XX, p. 207; 1896.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1315; t. CXXIII, p. 475 et 63 1896; et t. CXXIV, p. 851 et 885; 1897.

De cette façon, on peut rendre la température de convergence égale ou très voisine de la température de congélation, parce que la température du bain frigorifique peut être réglée de manière que le réchauffement produit par le mouvement de l'agitateur soit parfaitement compensé par le rayonnement.

Un avantage remarquable de cette méthode de refroidissement consiste dans la possibilité d'obtenir une différence constante entre la température de congélation des différentes solutions et celle du bain réfrigérant, ce qui n'est pas toujours possible en se servant des cryohydrates.

Les résultats obtenus par M. Raoult avec cette méthode pour les solutions de sucre sont d'accord avec la valeur théorique. Ce fait est important à constater, parce qu'il montre que, très probablement, les divergences observées auparavant par lui-même et par d'autres étaient dues seulement à des fautes expérimentales.

17. *Autres recherches.* — D'autres recherches, outre celles que nous venons d'indiquer, ont été exécutées sur ce sujet, mais nous ne croyons pas utile d'y insister, car elles sont toutes plus ou moins défectueuses.

Ainsi, on peut considérer qu'il n'existe pas une exactitude suffisante dans les déterminations de M. Despretz de M. Rossetti, de M. Rudorf, de M. Hentschel et dans plusieurs de M. de Coppet, ainsi que dans les premières de M. Raoult.

Dans les expériences de M. Arrhenius (1), de M. Traube (2), de M. Eykmann (3), on a employé l'appareil de M. Beck-

(1) *Zeits. f. ph. Chem.*, t. II, p. 491; 1888. — *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, p. 2155; 1891.

(2) *Ber. d. deutsch. chem., Gesell.*, t. XXIV, p. 1321; 1891; et t. XXV, p. 1247; 1892.

(3) *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. II, p. 964; 1889; et t. III, p. 113; 1889, — *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVI, p. 1783; 1891.

mann, lequel était refroidi par un réfrigérant externe jusqu'au moment où la surfusion cessait spontanément. A cause de l'action réfrigérante trop intense, les valeurs trouvées étaient trop grandes.

M. Pickering aussi, en voulant se rendre compte si la dépression moléculaire des solutions diluées procédait ou non régulièrement avec les variations de la concentration, a fait des recherches cryoscopiques sur plusieurs solutions. Les résultats que cet auteur a obtenus pour le sucre (1) se rapprochent beaucoup de ceux donnés par M. Raoult, et les différences sont sensibles seulement pour les petites concentrations. Mais la méthode employée par M. Pickering dans la correction de la température n'est pas rigoureuse.

Expériences personnelles.

18. L'analyse que nous venons de faire des travaux les plus importants nous montre que, dans plusieurs de ces travaux, on n'a pas pris les précautions nécessaires contre les erreurs possibles d'observation. Dans quelques Mémoires, on ne trouve pas toujours des données suffisantes pour s'assurer si les conditions y sont réellement les plus favorables pour exécuter des déterminations précises.

En outre, les divergences qui existent dans les résultats d'une si haute importance nous ont amenés à entreprendre une nouvelle série de recherches dans lesquelles nous avons rigoureusement tenu compte de toutes les précautions et corrections, dont nous avons fait plus haut la discussion théorique. Nous avons entrepris l'étude des solutions très diluées de sucre. Ces solutions, comme nous

(1) *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 3338; 1891; et t. XXV, p. 1854; 1892.

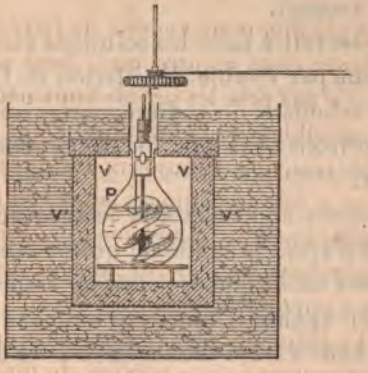
l'avons fait observer, sont celles pour lesquelles on a des divergences qu'on ne peut pas toujours expliquer avec les fautes d'observation. Il serait d'une importance remarquable de connaître si ces solutions suivent ou non exactement la loi de van t'Hoff.

L'étude des solutions de tartre stibié présente, au même point de vue, une importance analogue : c'est pour cela que nous avons fait aussi des recherches sur cette substance.

Nous avons employé deux appareils. Le premier, avec lequel on a exécuté une série d'expériences pour les solutions de tartre stibié, avait de petites dimensions. Le second, de dimensions bien plus grandes, nous a servi pour les expériences sur les solutions de sucre.

19. *Petit appareil.* — Le premier appareil (*fig.* 1)

Fig. 1.



est constitué par un ballon P, d'une capacité de 300^{cc} environ. Ce ballon est rempli, jusqu'aux deux tiers environ, avec la solution à étudier. Il est placé dans un récipient en verre VV, lequel, à son tour, est introduit dans un autre récipient en verre V'V'. Le tout est contenu dans

une caisse en bois remplie de sciure de bois. L'espace entre le ballon P et le premier récipient VV est rempli d'air; celui entre les deux récipients VV et V'V' est rempli par le cryohydrate de carbonate de soude, qui nous donnait une température constante de $-2°,015$C.

Nous avons employé un thermomètre Beckmann divisé en $\frac{1}{100}$ de degré. Nous en avons fait une étude soignée, par la méthode que nous exposerons en décrivant le second appareil. Le thermomètre est entouré d'un agitateur constitué par une large lame en cuivre, étamée avec de l'étain très pur de Kahlbaum. Cette lame est pliée en forme d'hélice, dont les spires sont serrées vers le bas, de façon à protéger le réservoir du thermomètre contre le rayonnement vers les parois du ballon.

Un petit moteur communique à l'agitateur un mouvement de rotation. On obtient ainsi, dans le liquide, non seulement une agitation dans le sens rotatoire, mais aussi dans le sens vertical.

L'eau qui servait à faire les solutions était pure et désaérée, obtenue par double distillation de l'eau de cristallisation du carbonate de sodium, en suivant la méthode que nous décrirons sous peu. Le tartre stibié était chimiquement pur.

Les corrections apportées à la lecture du thermomètre ont été faites d'après la méthode qui sera indiquée quand nous parlerons du second appareil cryoscopique.

Le premier appareil, que nous croyons moins parfait que l'autre, nous a servi seulement à faire des expériences sur le tartre stibié, parce que l'étude de cette substance était pour nous d'une moindre importance que les recherches que nous nous étions proposé de faire sur le sucre.

Nous ne rapportons pas ici les calculs faits pour les corrections à exécuter sur la lecture t' de la congélation apparente, pour en déduire T'_0. Ces calculs sont tout à fait

identiques à ceux que nous exposerons en parlant des mesures faites avec l'appareil plus grand.

Nous remarquerons seulement que, pour éviter la surfusion trop grande à laquelle ces solutions étaient exposées, on y jetait, quand elles étaient arrivées à — 0°,8 C., un petit morceau de glace à travers un petit trou. Celui-ci, dans les autres moments, était fermé d'une manière parfaite.

Nous rapportons les résultats dans le Tableau ci-dessous, dans lequel p indique le poids, n le nombre de grammes-molécules par litre d'eau, et Δ la dépression observée.

p. Poids dans 1^{lit} d'eau.	n. Nombre de gr.-mol. dans 1^{lit} d'eau.	Δ. Abaissement du point de congélation.	$\frac{\Delta}{n}$.
gr		°	
40,250.....	$\frac{1}{8}$	0,2398	1,92
20,125..... ..	$\frac{1}{16}$	0,1181	1,89
10,062.....	$\frac{1}{32}$	0,0581	1,86

La valeur théorique de $\frac{\Delta}{n}$ est, comme l'on sait, 1,87. Nous voyons donc que les solutions diluées de tartre stibié donnent des valeurs qui peuvent être considérées comme concordantes avec la valeur théorique.

20. *Grand appareil.* — L'appareil de plus grandes dimensions est bien semblable au précédent (*fig.* 2).

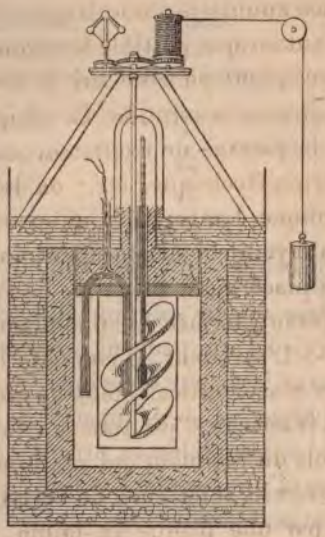
Il se compose d'un récipient cylindrique en verre qui contient la solution à étudier. On y place un agitateur, un thermomètre très sensible, et une extrémité d'une pince thermoélectrique, ou bien un côté d'une disposition bolométrique.

Ce récipient en verre est fermé par un bouchon en bois pourvu des trous nécessaires pour le passage des différents appareils que nous venons d'indiquer. Il est placé

dans un récipient en zinc, dont la hauteur dépasse de 10^{cm} environ celle du récipient en verre. L'intervalle entre les deux récipients est vide, et constitue une chambre à air dont la température est constante, parce que le récipient en zinc est entouré de tous les côtés par un mélange réfrigérant placé dans un troisième récipient suffisamment grand.

Le tout est introduit dans une très grande caisse remplie de copeaux pour protéger le mélange frigorifique contre le rayonnement extérieur.

Fig. 2.



L'appareil est enfin placé dans une chambre exposée au nord dans un coin assez éloigné des fenêtres.

Nous allons décrire chaque partie en détail.

Récipient cryoscopique. — Le récipient en verre qui renferme la solution offre une capacité de 1500^{lit}. Il a été

lavé d'abord avec de l'acide nitrique, ensuite avec de l'eau distillée ordinaire et enfin avec de l'eau distillée bouillante.

La chambre à air, qui entoure le récipient en verre, occupe un intervalle de 1^{cm}, 5 de tous les côtés. Le bord du couvercle en bois, qui recouvre le récipient en verre, s'avance jusqu'aux parois du récipient interne en zinc, et ce couvercle maintient ainsi à leur place les deux récipients et ferme la chambre à air d'une manière parfaite.

Le récipient externe en zinc, dans lequel est placé le cryohydrate pour le refroidissement, présente un diamètre de 36^{cm} environ. Il reste ainsi entre les deux récipients en zinc un espace annulaire d'une largeur de 11^{cm} environ.

Pour éviter autant que possible le rayonnement, on dispose un petit récipient en zinc sur le couvercle en bois du flacon qui contient la solution. Ce récipient est pourvu de trous pour le passage de l'agitateur, du thermomètre, de la pince thermo-électrique, etc.; on le remplit avec le mélange frigorifique. Les copeaux, qui protègent tout l'appareil contre le rayonnement, occupent un cube de 1^{m}, 20 de côté; on les place aussi au-dessus de l'embouchure du récipient réfrigérant, fermée par une plaque en verre.

Agitateur. — L'agitateur se compose d'un axe cylindrique en laiton placé verticalement de façon qu'il puisse tourner dans l'intérieur d'un tube en laiton, fixé sur le couvercle en bois du récipient qui renferme la solution à étudier. A l'extrémité inférieure de cet axe est fixée une spirale formée par une plaque en laiton longue de 12^{cm} environ. Grâce à sa forme, elle protège le thermomètre contre le rayonnement avec les parois du récipient.

Extérieurement la spirale passe très près de ces parois, de façon qu'elle en éloigne les petits cristaux de glace qui ont la tendance à s'y déposer.

Intérieurement, entre l'axe de l'agitateur et la spirale,

il existe un petit intervalle, dans lequel sont disposés en cercle : le thermomètre, une extrémité de la pile thermo-électrique et un côté du bolomètre. Ces appareils sont placés si près de la spirale que celle-ci, lorsque l'agitateur fonctionne, empêche le dépôt des petits cristaux de glace sur les appareils mêmes.

Toute la partie de l'agitateur qui reste plongée dans l'eau est bien étamée avec de l'étain très pur. L'axe de l'agitateur est mis en mouvement au moyen d'un système d'horlogerie.

Mélange frigorifique. — Le mélange frigorifique, que nous avons d'abord songé à employer, était constitué de glace et alun (alun : 20 parties ; eau : 80 parties). Ce mélange donne une température de — 0°,49, laquelle reste constante pendant un temps assez long. Il aurait été très approprié si la lenteur, avec laquelle procédait le refroidissement de la solution, n'eût pas été si grande que le rayonnement extérieur produisait une cause d'erreur assez considérable. Après plusieurs essais, nous avons choisi le mélange de glace et de carbonate de sodium (carbonate de sodium : 20 parties ; eau : 100 parties), qui donne une température de — 2°,015 C. Cette température se maintient aussi très constante.

Eau désaérée. — Pour obtenir l'eau très pure et désaérée, nécessaire pour la détermination du zéro dans les thermomètres, nous avons distillé du carbonate de sodium dans le vide, à 50° C. environ, dans des récipients très propres. Nous avons recueilli l'eau de distillation, que nous avons distillée de nouveau, toujours dans le vide.

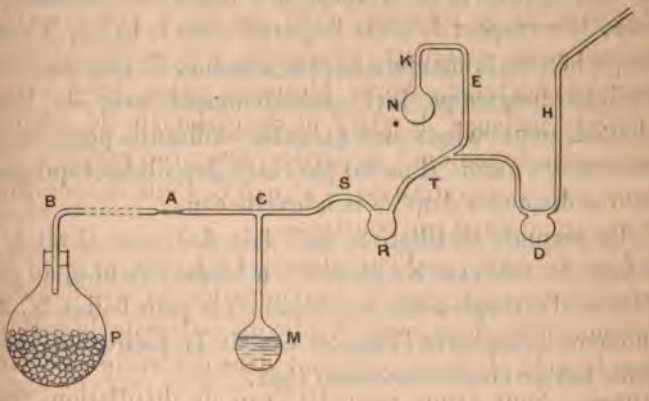
L'appareil que nous avons employé dans ce but est représenté dans la *fig.* 3. Il est essentiellement constitué par un ballon P qui contient le carbonate de sodium, et qui communique, au moyen du tube BCSTK, avec deux petits ballons M et N et avec une pompe à mercure. Le

petit ballon M sert à recueillir l'eau dans la première distillation, et le petit ballon N dans la seconde. L'étranglement du tube en A, les courbures en S et en E, l'inclinaison en T et les deux renflements R et D ont pour but d'empêcher que dans les deux ballons M et N il tombe un peu d'eau déjà condensée au dehors de ces deux ballons. En outre, dans ce but, le tube BCSTE offre des dimensions assez considérables; ainsi le trait CB a une dimension de $2^{m},80$ et le trait incliné T, de $1^{m},60$.

Les différentes réunions, sauf celle entre le ballon P et le tube B, sont constituées par des soudures au feu.

Tout l'appareil et les petits ballons M et N ont été lavés d'abord avec l'acide nitrique, et ensuite, pendant plusieurs jours, avec l'eau distillée bouillante.

Fig. 3.



Pour obtenir l'eau désaérée on procédait de la façon suivante :

Le ballon P était rempli jusqu'à moitié avec du carbonate de sodium pur, en cristaux bien limpides et secs. Ensuite on réunissait le ballon au tube B, on faisait le vide dans l'appareil et l'on chauffait lentement le carbonate

de sodium, dans un bain d'eau, jusqu'à 60° C. environ. Pendant ce temps on entourait de glace le petit ballon M avec son goulot, et le trait le plus voisin de la courbure S. De cette façon presque toute la vapeur d'eau, qui se dégageait du carbonate, se condensait en M.

Lorsqu'on avait recueilli en M une quantité suffisante de liquide, on cessait le chauffement du carbonate, on attendait que tout l'appareil fût refroidi, et l'on fermait au feu le tube CB en A.

On plaçait alors un bain-marie sous le petit ballon M, et pendant ce temps le petit ballon N était refroidi avec de la glace. De cette façon la vapeur dégagée venait à présent se condenser dans ce ballon N, et celui-ci se remplissait ainsi d'eau parfaitement pure et désaérée.

Au moyen de cette double distillation, et aussi à cause de la longueur et de la forme des tubes de communication, le transport de toute impureté dans le ballon N était empêchée de la manière la plus absolue. Et puisque nous l'avions longtemps lavé précédemment avec de l'eau chaude, nous avions une garantie suffisante pour croire que sur ses parois il ne fût pas resté des silicates qui pussent se dissoudre dans de la nouvelle eau.

La seconde distillation une fois finie, on tirait à la lampe le tube en K; ensuite, en fondant celui-ci au milieu de l'étranglement, on détachait le petit ballon N. Au moment d'employer l'eau, on cassait la pointe du tube, pour laisser entrer lentement l'air.

Instruments pour la détermination de la température. — Une des plus grandes incertitudes dans ces recherches cryoscopiques consiste dans la mesure directe de la température. C'est pour cela que nous avons mis les plus grands soins dans l'étude des thermomètres. Nous avons en outre employé, pour la même détermination,

deux autres méthodes (méthode thermoélectrique et méthode bolométrique) en nous efforçant de leur donner la plus grande sensibilité et la plus grande précision possible.

a. Thermomètre à mercure. — Nous avons employé, dans ces expériences, deux thermomètres de Beckmann divisés en $\frac{1}{100}$ de degré. En faisant la lecture au moyen d'un microscope pourvu de micromètre, nous pouvions mesurer avec exactitude, dans la colonne thermométrique, les mouvements de $\frac{1}{20}$ de division.

Le zéro de ces thermomètres a été déterminé la première fois après les avoir laissés pendant quelques jours dans un vase à 0°. La détermination a été ensuite répétée pendant tout le cours des expériences, de deux jours en deux jours; dans l'intervalle de ce temps les thermomètres étaient toujours maintenus à la température de zéro environ.

Pour obtenir un zéro exact nous avons employé de l'eau très pure et désaérée, obtenue par la méthode décrite plus haut; elle a été choisie de façon qu'à la température de 160° C. elle ne donnât encore aucun signe d'ébullition ou de soubresaut.

La glace a été pilée, et l'on a attendu qu'elle prenne un peu d'humidité avant de l'introduire dans le double récipient dans lequel on devait placer les thermomètres. La valeur des divisions a été déterminée en faisant le calibrage du tube, pour chaque thermomètre, entre les divisions qui correspondaient approximativement à $-1°$ et $+1°$, et en établissant ensuite sur l'échelle deux autres points : $-0°,4$ et $-0°,75$. Ces deux points ont été obtenus en plongeant les deux thermomètres dans le cryohydrate d'alun et dans le cryohydrate de sulfate de sodium. On y plongeait en même temps un étalon de M. Baudin, divisé en $\frac{1}{50}$ de degré, pour lequel nous avions de nouveau

déterminé le zéro, fait le calibrage, et établi plusieurs points par comparaison avec un thermomètre à air.

Aussi bien dans ces comparaisons que dans les lectures faites pendant les mesures cryoscopiques, on a évité (ou rendu pratiquement nul) l'erreur due à la capillarité, en frappant d'une façon continue de petits coups sur l'extrémité des thermomètres.

Pour chaque thermomètre on a déterminé le coefficient de pression externe, en introduisant le thermomètre dans un tube plein d'eau et communiquant avec une petite pompe de compression. Le tube était plongé à la partie inférieure dans un grand récipient d'eau. La pression a été variée de $\frac{1}{2}$ à 1,2 atmosphère. Nous avons obtenu pour le coefficient relatif au thermomètre, que nous appellerons n° 1, la valeur 0,00011; et, pour le coefficient relatif au thermomètre n° 2, la valeur 0,00016. Ces valeurs sont exprimées en degrés pour chaque millimètre de mercure de pression.

Le coefficient de pression interne a été déduit, avec une approximation plus que suffisante, de la formule bien connue

$$C_{in} = C_{es} + 0{,}0000154,$$

valeur exprimée de même en degrés pour chaque millimètre de mercure. De façon que, en appelant d la distance entre le milieu du réservoir et le zéro, et l la longueur de un degré en millimètres, la correction y pour la pression interne devrait être calculée au moyen de la formule

$$y = C_{in}(d \pm lt).$$

Le thermomètre était disposé dans notre appareil d'une telle façon que la correction, pour la colonne émergente, était rendue superflue. En effet, la colonne était entourée par le mélange frigorifique presque jusqu'à l'extrémité,

et la partie qui émergeait du mélange était enfermée dans un double manchon en verre, dont le fond, dans l'espace interne, était occupé par le mélange réfrigérant, et, dans l'espace annulaire, par des matières exsiccantes. Aucune correction n'a été nécessaire pour le retard du thermomètre, car la pile thermoélectrique plongeait en même temps dans la solution, et l'on a toujours trouvé que, après le commencement de la congélation, la pile et le thermomètre s'arrêtaient pendant un temps assez long à la température maxima, avant de commencer la descente.

b. Pile thermoélectrique. — La pile thermoélectrique était constituée par neuf couples fer-argentan, mastiqués ensemble de façon à former un seul faisceau. Ce faisceau était ensuite plié en forme de U (*fig.* 4), de façon qu'une extrémité de la pile pouvait être plongée dans le milieu du vase contenant la solution, et l'autre extrémité dans la couche d'air qui entoure ce vase.

Fig. 4.

Une des branches de l'U (celle qui devait plonger dans la solution) était introduite dans un tube de platine du diamètre de 1^{cm} environ, de façon que les soudures entre les métaux de la pile s'appuyaient sur le fond du cylindre, dont elles étaient séparées au moyen d'une feuille de pa-

pier pelure légèrement paraffiné. De cette manière, on assurait l'isolement de la pile, en lui permettant toutefois de s'équilibrer très rapidement ; en même temps on évitait tout danger de porter des impuretés dans la solution.

Les fils de fer et d'argentan sont ensuite amenés jusqu'au galvanomètre et sont soudés directement aux deux bouts de la bobine. Dans tout le trajet, ces fils, entourés de toile cirée, sont enroulés ensemble et recouverts avec beaucoup d'ouate. Les soudures au galvanomètre sont liées étroitement ensemble, après les avoir séparées avec un petit morceau de toile cirée ; on les enveloppe de même avec une couche épaisse d'ouate.

La lecture des déviations du galvanomètre de Thomson, très sensible, était faite au moyen d'une lunette et d'une échelle placées à une distance de 4^m de l'instrument ; la pile indiquait ainsi des variations de $\frac{1}{1000}$ de degré environ. La pile, avant les expériences, a été graduée avec soin par comparaison avec l'étalon Baudin. Dans ce but, une extrémité était constamment maintenue dans la glace d'eau désaérée ; l'autre extrémité était successivement plongée, ensemble avec l'étalon dans des cryohydrates (dont la température était de $-0°,4$; $-1°,110$, et $2°,015$) et dans un bain d'eau maintenu à $1°,875$. Les déviations de l'aiguille du galvanomètre étaient ramenées dans les limites de l'échelle, au moyen d'un aimant compensateur mobile sur une règle graduée, et dont l'action sur les différentes déviations de l'aiguille avait été étudiée d'une façon minutieuse.

Au moyen de ces données, nous avons tracé une première courbe des indications de la pile. Une seconde courbe a été construite de la même manière, après avoir fini les expériences cryoscopiques. Les deux courbes obtenues sont assez égales ; nous n'avons pas observé, entre la première et la seconde série, des différences supérieures

à $\frac{1}{400}$ de degré pour les points de comparaison au-dessous de zéro, et une différence supérieure à $\frac{1}{200}$ de degré pour le point supérieur à zéro. Nous croyons donc pouvoir affirmer que la limite maxima de l'erreur que pouvait nous donner l'instrument était de $\frac{1}{400}$ de degré.

Nous devons faire remarquer que, pendant tout le temps dans lequel les expériences furent faites, la pile a toujours été conservée dans un milieu voisin de 0° C.

Quand la pile était placée dans l'appareil cryoscopique, son extrémité externe (c'est-à-dire celle qui était plongée dans l'espace compris entre le réfrigérant et le vase contenant la solution) était entourée par une courte spirale en zinc, d'un diamètre un peu plus grand que celui de la pile, qui était destinée à protéger la pile contre le rayonnement, en même temps qu'elle permettait le libre mouvement de l'air. Nous avons trouvé que l'emploi de cette spirale était nécessaire, car, sans elle, les premiers essais avec la pile thermoélectrique n'ont pas réussi concordants.

La pile thermoélectrique exige moins de précautions et de calculs que le thermomètre à mercure; en outre, elle a sur celui-ci l'avantage de suivre plus rapidement les changements de température.

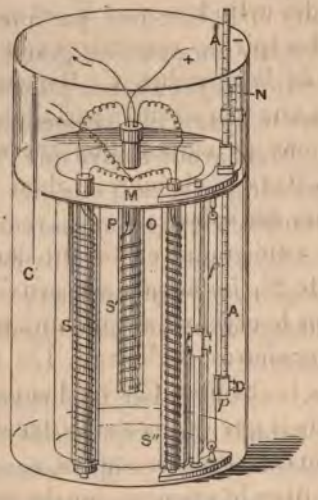
c. Bolomètre. — Pour éviter la plus grande partie des inconvénients auxquels sont exposés les thermomètres à mercure et les piles thermoélectriques, nous avons exploré la température des solutions au moyen d'une espèce de bolomètre, c'est-à-dire au moyen de la variation de résistance que présente un côté du pont de Wheastone, à cause des changements de la température.

Le premier côté du pont (*fig.* 5) est constitué par un fil en fer, du diamètre de $\frac{2}{10}$ de millimètre et d'une résistance de 10 ohms. Ce fil, dans sa plus grande partie, est enroulé à spirale sur un petit cylindre en ébonite S, et il est verni avec de la gomme-laque. Ce petit cylindre est

placé dans la chambre à air qui entoure le vase dans lequel est placée la solution.

Le second côté du pont est formé par un fil en fer parfaitement égal au précédent, enroulé de même sur un petit cylindre en ébonite S′, et verni avec de la gomme-laque. Ce cylindre est introduit dans un tube en platine qui le contient exactement, et des parois duquel il est séparé au moyen d'un revêtement en papier pelure. Le tube en platine est à son tour plongé dans la solution.

Fig. 5.



Les deux autres côtés du pont sont constitués par deux spirales du même fil, lesquelles sont enroulées sur un même cylindre en ébonite, et soigneusement séparées entre elles. Les extrémités des deux spirales sont respectivement soudées aux deux chefs d'un fil homogène en platine f, lequel est maintenu légèrement tendu au moyen de deux poulies. Ces deux spirales, avec le fil en platine, sont placées dans la chambre à air C.

Le long du fil peut glisser un contact constitué par un petit couteau en platine p, qui est porté par une petite pièce D, attachée à son tour à l'extrémité de la tige en laiton AA, qui est divisée en millimètres et qui peut glisser le long du vernier N.

Un pôle de la pile est réuni au couteau p au moyen de la tige AA, et l'autre pôle est réuni à un bout P de la spirale S'.

La bobine du galvanomètre est réunie au point M et au second bout O de la spirale S'.

Des tubes en cuivre ayant un diamètre un peu plus grand que celui des cylindres S' et S'', et ouverts des deux côtés, protègent les spirales respectives contre le rayonnement des parois de la chambre C. De cette manière, les spirales restent à une température parfaitement constante. Nous le constations au moyen d'un thermomètre Beckmann, maintenu dans la chambre C dans des conditions identiques à celles des spirales.

L'instrument a été gradué en tenant dans le récipient interne la spirale S', immergée successivement dans la glace pure et dans le cryohydrate d'alun, en même temps qu'un des thermomètres Beckmann. Les autres spirales sont tenues, dans la chambre C, avec l'autre thermomètre Beckmann, pendant que, dans le réfrigérant, se trouve le cryohydrate de carbonate de sodium.

Le fil qui constitue le premier côté du pont et celui qui constitue le quatrième côté plongent dans la solution pour 1^{cm} environ, comme l'on peut voir dans la figure en regardant la position des deux points O, P. Pour cette raison, nous avons toujours fait une correction à la variation indiquée par la lecture qu'on faisait sur l'échelle graduée de l'instrument. Cette petite correction était due au changement de résistance, subi par le premier et le quatrième côté du pont dans le trait de 1^{cm}. La correction a

été calculée en supposant que ces traits étaient passés de la température de la chambre C à celle de la solution.

La sensibilité de l'instrument n'est pas relativement très grande comparée à celle que peuvent donner des appareils semblables, car $\frac{1}{10}$ de millimètre sur l'échelle graduée correspondait à $\frac{1}{400}$ de degré. Mais, par contre, on a l'avantage que les corrections et les erreurs d'observation sont réduites au minimum.

Marche des expériences. — On plaçait d'abord le mélange frigorifique dans l'appareil et l'on recouvrait le tout avec des copeaux de bois; on mettait ensuite l'agitateur en mouvement.

Quelques heures après, quand la température était voisine de 0°C., on commençait à faire des lectures en même temps au thermomètre et au galvanomètre (avec le thermomètre, on employait tantôt la pile thermoélectrique, tantôt le bolomètre). On continuait à exécuter les lectures, par des intervalles assez courts, jusqu'au moment où, la surfusion s'étant produite et la température s'étant relevée, celle-ci atteignait le régime constant et s'y maintenait longtemps.

Après la fin de l'expérience, on enlevait du récipient, au moyen d'une pipette bien propre, une certaine quantité de la solution et l'on en déterminait le titre.

Parmi les différentes déterminations, on ne tenait pas compte de celles, peu nombreuses du reste, dans lesquelles les indications du thermomètre n'allaient pas d'accord avec celles de la pile thermoélectrique et du bolomètre. En général, nous avons fait, pour chaque solution, trois bonnes déterminations, dont nous avons pris la moyenne.

RÉSULTATS.

Avec la méthode que nous avons suivie, nous obtenions une formation de glace. Pour obtenir, au moyen du point de congélation observé, le point de congélation vrai, il fallait donc employer la formule (14), c'est-à-dire

$$(a) \qquad T'_0 = t' - \frac{C}{C_1}\frac{t_0' - t'}{t' - t_s}.$$

Aussi avons-nous déterminé, par la méthode que nous avons décrite, la valeur de T_0 pour l'eau pure. Il va sans dire que cette détermination a été faite sur une partie de la même eau qui nous a ensuite servi à faire les solutions.

Les valeurs de C, C_1 et t_0, qui nous étaient nécessaires pour le calcul de la dépression [formule (a) ci-dessus] ont été déterminées par la méthode indiquée à la page 86 et suivantes. Nous avons obtenu

$$C = 0{,}0038, \qquad C_1 = 12{,}90,$$
$$t_0 = -1{,}190.$$

Pour chaque valeur de t', nous avons déterminé la valeur correspondante de t_s; nous possédons donc toutes les données qu'il faut substituer dans la formule (a).

Nous ne rapportons pas, pour abréger, tous les calculs nécessaires; nous indiquons seulement dans le Tableau suivant les valeurs que nous avons successivement trouvées.

Dans ce Tableau :

n indique le nombre de grammes-molécules par litre de solution;

t' la température lue sur le thermomètre, et à laquelle nous avons apporté les corrections dues à l'étalonnement;

t_s la valeur correspondante de la température à laquelle le liquide a été surrefroidi;

k représente la valeur de l'expression $\frac{C}{C_1}\frac{t_0 - t'}{t' - t_s}$.

Sucre de canne très pur de Kahlbaum.

n.	t'.	t_s.	k.	$T'_0 - T_0$.
$\frac{1}{1000}$	— 0,0015	— 0,67	— 0,00052	— 0,00202
$\frac{2,2}{1000}$	— 0,0035	— 0,66	— 0,00053	— 0,00403
$\frac{5,8}{1000}$	— 0,0100	— 0,58	— 0,00061	— 0,01060
$\frac{1,08}{100}$	— 0,0195	— 0,69	— 0,00051	— 0,02001
$\frac{1,88}{100}$	— 0,0345	— 0,65	— 0,00055	— 0,03505
$\frac{3,52}{100}$	— 0,0650	— 0,71	— 0,00051	— 0,06551
$\frac{4,21}{100}$	— 0,0785	— 0,65	— 0,00057	— 0,07907

Ce Tableau nous permet de déduire facilement les dépressions moléculaires $\frac{\Delta}{n}$ que nous rapportons ici :

p. Poids dans 1^{lit}.	n.	Δ.	$\frac{\Delta}{n}$.
0,3420	$\frac{1}{1000}$	0,00202	2,02
0,7524	$\frac{2,2}{1000}$	0,00403	1,84
1,9836	$\frac{5,8}{1000}$	0,01061	1,83
3,6936	$\frac{1,08}{100}$	0,02001	1,85
6,4296	$\frac{1,88}{100}$	0,03505	1,86
12,0384	$\frac{3,52}{100}$	0,06551	1,86
14,3982	$\frac{4,21}{100}$	0,07907	1,88

Ces résultats représentent la moyenne de trois déterminations. Le premier a été même donné par la moyenne de quatre déterminations; mais il faut remarquer que la plus petite erreur dans la lecture et dans les corrections a une très grande importance dans le calcul de l'abaissement moléculaire d'une solution tellement diluée.

Nous sommes donc autorisés à conclure que l'abaissement expérimental du point de congélation des solutions diluées de sucre s'accorde, dans la limite des erreurs d'observation de ces mesures, avec l'abaissement (1,87) indiqué par la théorie.

Les valeurs obtenues par M. Raoult dans ses dernières recherches sont les suivantes :

P. Poids du sucre en 100gr d'eau.	C. Abaissement du point de congélation.	$\frac{C}{P} \times 342$. Dépression moléculaire.
345,65	2,0897	2,079
172,92	0,9892	1,959
85,50	0,4806	1,922
42,756	0,2372	1,897
22,311	0,1230	1,885
9,729	0,0532	1,870

Nous constatons la concordance entre nos expériences et les résultats rapportés dans ce Tableau. Nous croyons utile de rappeler aussi la comparaison que M. Raoult établit entre ses résultats et ceux des autres expérimentateurs. Les valeurs obtenues par M. Raoult peuvent être représentées sur une ligne droite dont l'équation est

$$342\,\frac{C}{P} = 1,872 + 0,99\,C.$$

Les expériences de M. Loomis, de MM. Nernst et Abegg, de M. Wildermann, de M. Abegg, et même les dernières de M. Ponsot, amènent, au contraire, à conclure que la dépression moléculaire du sucre diminue avec l'augmentation de la dilution. La moyenne des résultats obtenus

par ces physiciens est sensiblement inférieure, pour des dilutions assez grandes, aux valeurs obtenues par M. Raoult.

Nos recherches, faites sur des solutions très diluées, n'amènent pas à la même conclusion. D'après nos résultats, la dépression moléculaire se conserve sensiblement constante, malgré l'augmentation de la dilution. Pour des solutions très diluées, cette dépression aurait une valeur peu différente de 1,87, c'est-à-dire très voisine de celle vers laquelle tendrait, pour $C = 0$, la ligne droite qui représente les résultats de M. Raoult.

RECHERCHES ÉBULLIOSCOPIQUES.

De même que l'abaissement du point de congélation, l'augmentation du point d'ébullition, produite par une substance dissoute dans un liquide, fournit aussi un moyen pour déduire le poids moléculaire et, par conséquent, pour vérifier la théorie de la dissociation.

En effet, la théorie de van't Hoff amène à la relation

$$M = \frac{0,01976\,T^2}{W}\,\frac{p}{T_1 - T},$$

où M est le poids moléculaire d'une substance, dont p parties sont contenues dans 100 de solution; W est la chaleur d'évaporation de 1^{gr} du dissolvant (pour l'eau $W = 536,35$ petites calories); T la température absolue d'ébullition du dissolvant; T_1 celle de la solution.

On n'a fait jusqu'ici qu'un petit nombre d'expériences dans le but de reconnaître, par cette méthode, la validité de la théorie de la dissociation. Les nombreuses recherches qu'on connaît sont surtout dirigées à la recherche des poids moléculaires des vapeurs, ou à montrer la bonté de l'appareil proposé.

Nous n'insisterons pas sur les normes, très simples du reste, qui sont nécessaires dans l'exécution d'une mesure. Nous remarquerons seulement qu'il faut que l'appareil soit construit de façon à empêcher soit le refroidissement de la vapeur qui entoure le thermomètre, soit les fuites de cette vapeur (car celles-ci altéreraient continuellement la concentration de la solution), tout en laissant une libre communication entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil. Les difficultés les plus sérieuses de la méthode consistent dans l'incertitude de l'indication thermométrique, dans sa longue durée, et dans les perturbations qui peuvent ainsi être produites par les variations de la pression barométrique.

Les formes d'appareils ébullioscopiques sont très variées, et chaque jour on en propose de nouvelles.

L'appareil qui a été le plus employé est toutefois celui de Beckmann. (*Voir* pour la forme primitive la *Zeits. f. phys. Chem.*, vol. IV, p. 543; 1889, et vol. VIII, p. 223; 1891. Pour la forme plus récente, *voir* la *Zeits.*, vol. XV, p. 656; 1894.)

Les appareils de M. Raoult, de M. Lespieau, etc., ont été aussi employés.

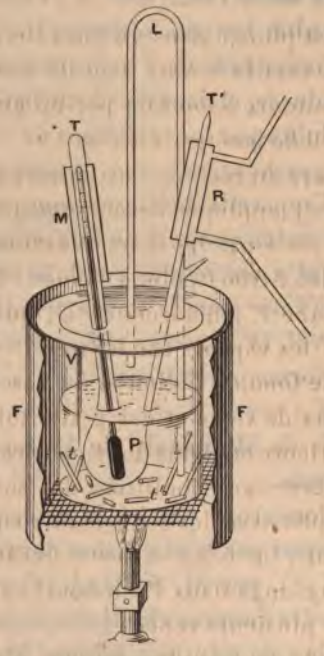
Nous n'en donnerons pas ici la description, de même que nous ne ferons pas la discussion des résultats obtenus par M. Baroni (1), par M. Schlamp (2) et par M. Salvadori (3) dans leurs mesures ébullioscopiques exécutées sur un grand nombre de solutions salines. Nous nous limiterons à exposer les recherches que nous avons faites pour déterminer, au moyen de la méthode ébullioscopique, le

(1) *Gazz. chimica ital.*, t. XXIII, 1re partie, p. 263, et 2e partie, p. 249; 1893.
(2) *Zeits. f. phys. Chem.*, t. XIV, p. 273; 1894.
(3) *Gazz. chimica ital.*, t. XXVI, 1re partie, p. 237; 1896.

poids moléculaire du tartre stibié. Cette détermination était nécessaire dans notre étude sur la dissociation électrique, pour discuter quelques phénomènes optiques qui sont produits par le tartre stibié.

L'appareil ébullioscopique (*fig.* 6) dont nous nous

Fig. 6.



sommes servis est essentiellement constitué par un ballon en verre P, pourvu de deux tubulures T, T′ inclinées de 60° environ l'une par rapport à l'autre.

La tubulure T, entourée extérieurement par un manchon en verre M, doit contenir le tube du thermomètre dont le réservoir plonge dans la solution. La tubulure T′, entourée en haut par un réfrigérant R, sert à la conden-

sation des vapeurs qui se développent du liquide, et se termine dans une pointe ouverte, pour la communication avec l'atmosphère.

Les gouttes qui descendent (toutes les cinq ou six secondes) depuis le tube T et, plus rarement, depuis le tube T′, ne peuvent pas tomber à proximité du réservoir du thermomètre, étant donnée la disposition spéciale des tubulures.

Le ballon est plongé dans un grand récipient en verre, rempli jusque vers la moitié avec la même solution. Ce récipient est entouré à son tour par un grand manchon en fer FF, pourvu de fenêtres vitrées.

L'embouchure du récipient est fermée par un disque en verre, lequel s'y applique hermétiquement à l'émeri. Ce disque est traversé par les deux tubulures T et T′, qui y passent par deux trous polis à l'émeri. Le même disque supporte le tube L, en forme de U, qui sert à reporter dans le vase V les vapeurs condensées.

Enfin, sur le fond du ballon et du vase V, on place de petits morceaux de verre et des petits tubes t, t' fermés à la partie supérieure et pleins d'air pour rendre l'ébullition un peu régulière; car l'ébullition des solutions de tartre stibié s'accomplit avec des soubresauts énergiques.

Les récipients, les tubes et les morceaux de verre sont maintenus longtemps dans l'eau bouillante, avec laquelle on les rince à plusieurs reprises.

Il est facile de comprendre que nous n'avions besoin de faire aucune correction à la lecture directe de la température à cause de la colonne qui émergeait. En effet, toute l'échelle est immergée dans la vapeur qui se soulève du liquide dans lequel plonge le réservoir du thermomètre. Même en admettant que, vers l'extrémité de l'échelle, la température de la vapeur n'est plus absolument égale à celle du liquide, la différence ne peut pas atteindre une

valeur telle qu'elle puisse apporter une erreur appréciable dans le résultat.

Les valeurs obtenues par l'observation ont été réduites à la pression de 760^{mm}.

Nous avons vu plus haut que le poids moléculaire M d'une substance quelconque, laquelle détermine l'augmentation $T_1 - T$ au point d'ébullition dans sa solution aqueuse au p pour 100, est donné par la formule

$$M = \frac{0,01976\,T^2}{W}\,\frac{p}{T_1 - T}.$$

Pour l'eau (pour laquelle $W = 536,35$ et $T = 373$), cette formule nous donne donc

$$M = 5,126\,\frac{p}{T_1 - T}.$$

Nous avons fait trois mesures sur des solutions renfermant 1 gramme-molécule respectivement dans 8^{lit}, 16^{lit} et 32^{lit} d'eau.

Les solutions ont été faites dans de l'eau qui avait été distillée deux fois; c'est de cette eau que nous nous sommes servis dans toutes nos recherches.

Nous rapportons dans ce Tableau les quantités p correspondant à ces dilutions et les augmentations $T_1 - T$ que nous avons observées.

Tartre stibié (poids moléculaire théorique : 322).

1gr molécule dans litres.	p. parties de sel dans 100 de solution.	$T_1 - T$.	M.
8	3,869	0,0690	287
16	1,972	0,0332	304
32	0,996	0,0155	329

La dernière colonne renferme les valeurs du poids molé-

culaire, lesquelles, pour les données écrites dans les deux premières colonnes, sont déduites de la formule citée plus haut.

Ces résultats représentent la moyenne de plusieurs déterminations; celles-ci offraient entre elles des différences qui pouvaient atteindre le 10 ou le 12 pour 100. En tenant compte des erreurs d'observation inhérentes à ce genre de mesures, nous croyons pouvoir conclure que les valeurs du poids moléculaire du tartre stibié, déduites de cette manière, ne varient pas sensiblement avec la dilution.

RECHERCHE QUALITATIVE DU BARYUM, DU STRONTIUM ET DU CALCIUM. ACTION DU CHLORURE D'AMMONIUM SUR LE CHROMATE DE STRONTIUM;

PAR M. ERNEST DUMESNIL.

Les procédés employés jusqu'ici dans la recherche qualitative des sels de baryum, de strontium et de calcium dans un mélange où se trouvent des composés de ces trois métaux alcalino-terreux manquent généralement de précision, surtout lorsque, ces trois terres alcalines étant réunies, la strontiane est en proportion moins considérable par rapport aux deux autres.

La méthode que nous proposons est suffisamment précise et ne présente pas les causes d'erreur des méthodes généralement suivies.

PRINCIPES.

Elle est basée sur les différences de solubilité dans l'eau

bouillante des chromates alcalino-terreux, et, en second lieu, sur l'action qu'exerce sur ces chromates, à la température de l'ébullition, une solution saturée à froid de chlorure d'ammonium.

Lorsqu'on additionne un sel de baryum en solution au $\frac{1}{100}$, de chromate neutre de potasse au $\frac{1}{10}$, il se forme instantanément un précipité jaune clair de chromate de baryum, très peu soluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

L'addition de chromate de potassium à une solution d'un sel de strontium à $\frac{1}{100}$ détermine, lentement à froid, rapidement à chaud, un précipité grenu de chromate de strontium soluble dans 4000 parties d'eau bouillante environ.

Enfin un sel de chaux, dans les mêmes conditions, ne fournit qu'un très faible précipité soluble dans 30 pour 100 d'eau environ.

Étudions maintenant l'action du chlorure d'ammonium sur ces chromates.

a. Si l'on traite le chromate de baryum précipité par une solution saturée de chlorure d'ammonium, en maintenant l'ébullition quelques instants, le chromate de baryum reste à peu près insoluble.

En effet, la liqueur filtrée ne précipite que très faiblement lorsqu'on l'additionne d'un sulfate soluble; et encore ce précipité est-il dû partiellement à l'insolubilité plus grande du sulfate de baryte que celle du chromate.

b. Si l'on traite le chromate de strontium précipité par une solution concentrée de chlorure d'ammonium en maintenant l'ébullition quelques instants, on constate que la liqueur, jaune au début, prend une teinte orangée, en même temps que le précipité entre partiellement en dissolution. 100^{cc} de solution saturée de chlorure d'ammonium dissolvent facilement à l'ébullition 1^{gr} de chromate

de strontium. On perçoit d'ailleurs une faible odeur d'ammoniaque.

Voici comment on peut expliquer les réactions qui se passent.

Le chlorure d'ammonium et le chromate de strontium réagissent en présence de l'eau, donnant lieu à la formation de chromate d'ammonium et de chlorure de strontium, ainsi que le représente l'équation

$$CrO^4Sr + 2AzH^4Cl = CrO^4(AzH^4)^2 + SrCl^2.$$

Le chromate d'ammonium et le chlorure de strontium sont solubles.

Cette réaction d'ailleurs est limitée; c'est ce qui explique que, sous l'influence d'une ébullition même prolongée, la totalité des sels n'entre pas en réaction, la limite étant atteinte lorsque 1^{gr} environ de chromate de strontium s'est dissous dans 100^{cc} de solution de chlorure d'ammonium.

Puis l'acide chlorhydrique mis en liberté par suite de la dissociation partielle du chlorure d'ammonium ($l'AzH^3$ correspondant s'est dégagé, ce dégagement est appréciable à l'odeur même du gaz), réagissant sur une portion de chromate d'ammonium, le transforme en dichromate d'ammoniaque, qui possède une teinte plus orangée que le sel neutre.

L'équation suivante représente vraisemblablement la réaction

$$2[CrO^4(AH^4)^2] + 2HCl = Cr^2O^7(AzH^4)^2 + 2AH^4Cl + 2H^2O.$$

Nous avons constaté la formation de dichromate d'ammonium et de chlorure de strontium.

Quoi qu'il en soit, la liqueur bouillante filtrée précipite abondamment par addition d'acide sulfurique dilué ou d'un sulfate soluble.

c. Si l'on traite le chromate de calcium par la même solution de chlorure d'ammonium bouillante, il se dissout en partie comme le chromate de strontium; toutefois cette facile dissolution du chromate de calcium dans le chlorure d'ammonium en solution, est moins intéressante pour le cas qui nous occupe, où, somme toute, nous avons surtout pour but de séparer la strontiane de la baryte.

Enfin, si l'on ajoute à une solution bouillante d'un sel de strontium une solution de chromate de calcium saturée (1 partie dans 30 d'eau environ), il se forme un précipité cristallin de chromate de strontium. J'emploie comme réactif la solution saturée de chromate de calcium préférablement à la solution de sulfate de calcium, en premier lieu parce qu'il y a avantage au point de vue de la sensibilité, et en second lieu, parce que le sulfate de chaux donne, avec les solutions d'où l'on a précipité la baryte à l'état de chromate, un précipité très faible en effet, mais suffisant cependant pour amener une cause d'erreur dans la méthode et lui enlever sa précision.

J'ai eu l'occasion de formuler cette critique dans l'examen des procédés de Rammerer et Lextrat.

En tenant compte des faits précédents, essayons maintenant de caractériser la strontiane dans une solution renfermant les trois terres alcalines.

MODE OPÉRATOIRE.

Nous supposons les métaux en solution neutre, à l'état de chlorures, par exemple.

A cette solution nous ajoutons un faible excès d'une solution au $\frac{1}{10}$ de chromate neutre de potassium, et nous portons la liqueur à l'ébullition; de cette manière nous précipitons la baryte totalement, la strontiane en très grande partie, et un peu de chaux; nous maintenons

quelques instants à l'ébullition pour que la filtration ultérieure se fasse rapidement.

Nous filtrons pour avoir une liqueur bien limpide. On constate que le précipité a adhéré partiellement aux parois du vase dans lequel on a opéré la précipitation, on y introduit 30^{cc} environ de chlorure d'ammonium, on fait bouillir une minute à peine; le précipité et le filtre sont traités dans une capsule de porcelaine par le chlorure d'ammonium ayant servi à laver le ballon. On fait bouillir quelques instants et l'on filtre pour obtenir une liqueur très limpide : dans ces conditions le chromate de baryte reste insoluble, ou du moins il ne s'en dissout qu'une faible trace; le chromate de strontiane passe en solution, ainsi que le faible précipité de chromate de chaux formé.

A la solution bien limpide et bouillante on ajoute du carbonate de soude et l'on filtre.

Il se forme un précipité mixte constitué par :

Une trace de carbonate de baryte (une partie reste dissoute dans le chlorure d'ammonium);

Du carbonate de strontiane et du carbonate de chaux.

On lave le filtre une fois à l'eau distillée et l'on traite le précipité sur le filtre par de l'acide acétique dilué au $\frac{1}{10}$ (20^{cc} environ).

La solution, qui doit être bien limpide, renferme toujours une très faible quantité de baryte, la strontiane et la chaux.

Dans un tube à essai l'on introduit 4^{cc} de la solution obtenue, 1^{cc} d'ammoniaque et 2^{cc} de chromate de calcium saturé et l'on chauffe la partie supérieure du tube pendant quelques instants à l'ébullition.

La baryte est en trop faible quantité pour être précipitée à l'état de chromate; la chaux, bien entendu n'est pas précipitée; la strontiane enfin précipite et l'on *obtient ainsi* (après une courte ébullition et au bout d'une minute de repos) un *louche* ou un *précipité cristallin* suivant la

quantité de strontiane contenue dans la liqueur primitive.

L'apparition d'un louche ou d'un précipité dans la liqueur chaude est absolument caractéristique.

Il n'y a dans ce mode opératoire aucune cause d'erreur, à condition de le suivre exactement dans tous ses détails. En effet si la strontiane fait défaut dans la liqueur à analyser, la solution bouillante obtenue en dernier lieu est absolument limpide et reste telle.

Il ne s'y produit au bout d'une heure environ que des cristaux assez volumineux.

Enfin, si cette méthode n'est pas d'une très grande sensibilité, elle permet cependant de caractériser la strontiane dans le mélange suivant :

$BaCl^2$	10
$SrCl^2$	1
$CaCl^2$	10
Eau	de 600 à 700

où l'on trouve 10 fois moins de strontiane que de baryte, cas dans lequel nous avons vu les autres procédés donner des indications négatives. Le chlorure d'ammonium employé est une solution saturée à froid, puis filtrée.

Le chromate de calcium est une solution également saturée portée à l'ébullition et filtrée.

En résumé, pour faire la recherche des terrés dans une solution, on caractérisera la baryte sur une très petite portion, au moyen du chromate de strontiane. S'il n'y a pas de précipité, on décèlera la strontiane dans une autre portion par addition de chromate de calcium en solution saturée.

S'il y a un précipité annonçant la présence de la baryte, on recherchera la strontiane ainsi qu'il est dit plus haut.

Quant à la chaux, elle pourra être caractérisée dans les liqueurs au moyen de l'oxalate de strontiane en solution dans l'acide acétique au $\frac{1}{5}$.

Ce réactif qu'on peut préparer facilement s'obtient en traitant l'oxalate de strontiane ne renfermant pas d'oxalate alcalin par l'acide acétique dilué au $\frac{1}{5}$ et filtrant. Il ne donne pas de précipité avec les sels de baryte et donne, au contraire, avec une solution très étendue de chlorure de calcium un précipité très apparent.

On prépare facilement l'oxalate de strontiane en précipitant un sel de strontium par l'oxalate d'ammoniaque, en prenant la précaution de laisser un excès du sel de strontiane.

On porte à l'ébullition, on filtre, on lave le précipité une fois à l'eau distillée et on le traite par l'acide acétique dilué au $\frac{1}{5}$, on filtre.

Voici réunies sous forme de Tableau les opérations à effectuer dans une recherche méthodique :

Solution débarrassée des métaux précipitables par H^2S en liquide acide ; le chlorhydrate d'ammoniaque, et l'ammoniaque, et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Y verser du carbonate d'ammoniaque et chauffer doucement. Précipité de carbonates

Carbonates traités par HCl au $\frac{1}{10}$ (très peu), solution évaporée à sec pour chasser HCl. Résidu repris par l'eau : Solution

A une très faible portion ajouter CrO^4Sr .....
- précipité = baryte.
- Rien → A une autre portion de la liqueur neutre ajouter le chromate de calcium et chauffer = précipité = strontium.

S'il y a de la baryte, précipiter le reste de la liqueur neutre par CrO^4K^2, chauffer à l'ébullition, filtrer. Traiter le précipité par AzH^4Cl bouillant qui a servi à rincer le vase dans lequel on a fait la précipitation, faire bouillir quelques instants; filtrer, additionner la liqueur très limpide de CO^3Na^2, filtrer, le précipité lavé sur le filtre une fois à l'eau distillée est traité ensuite par l'acide acétique dilué au $\frac{1}{10}$; une partie de cette solution, neutralisée par AzH^3 et additionnée de CrO^4Ca, puis chauffée, donne un précipité..... Strontium.

Une autre partie de la même solution est additionnée d'oxalate de strontiane acétique et chauffée à l'ébullition : précipité..... Calcium.

(On peut aussi caractériser Ca en précipitant à l'état de sulfate le Sr de la dernière liqueur et recherchant SO^4Ca dissous par l'oxalate d'ammoniaque.)

ACTION DU CHLORURE D'AMMONIUM SUR LE CHROMATE DE STRONTIUM.

J'avais tout d'abord attribué la dissolution du chromate de strontium dans une solution de chlorure d'ammonium, à la formation d'un sel double, chromate de strontium et chlorure d'ammonium.

Pour le vérifier, j'ai traité une certaine quantité de chromate de strontium par du chlorure d'ammonium saturé pendant quelques minutes d'ébullition; la liqueur était séparée du précipité par filtration. Le précipité a été ainsi soumis à plusieurs traitements successifs.

Les liqueurs réunies évaporées jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium commence à se déposer, puis abandonnées au refroidissement, ont laissé cristalliser une grande portion de chlorure d'ammonium; celui-ci a été séparé de la liqueur par filtration à la trompe.

La liqueur claire évaporée de nouveau abandonne par refroidissement une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium dont on se débarrasse par une seconde filtration à la trompe. Enfin la dernière liqueur obtenue, évaporée encore une fois, jusqu'à ce qu'une petite quantité de sel ammoniac se sépare, a été abandonnée au refroidissement pendant vingt-quatre heures.

Elle possédait une couleur orangé foncé, et au bout de ce temps avait laissé cristalliser au milieu d'un excès de sel ammoniac des aiguilles longues de 4^{mm} à 6^{mm} et des lamelles de même dimension de couleur rouge orangé.

Les cristaux et le sel ammoniac mélangés ont été essorés à la trompe, puis séchés sur du papier à filtrer. Le sel ammoniac et les cristaux orangés sont très solubles dans l'eau, mais ces derniers se dissolvent un peu moins rapidement que le chlorure; aussi, pour les séparer, on traite le mélange dans un vase à précipité par une très petite

quantité d'eau distillée froide, on agite et l'on décante rapidement, on répète la même opération quatre ou cinq fois, on sèche immédiatement les cristaux qui restent comme résidu.

L'analyse qualitative y a décelé la présence d'acide chromique, d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque; il n'y a pas trace de strontiane.

Le sel est anhydre et ne renferme pas d'eau de cristallisation, car il ne perd pas de poids dans le vide sulfurique, pas plus qu'à l'étuve à 100°. L'analyse qualitative a donné les résultats suivants :

	Analyse pour 100.	
	I.	II.
CrO^3	74,86	74,44
AzH^3	16,15	15,98
HCl	7,01	7,02

L'analyse d'un échantillon obtenu dans une autre opération a donné des résultats comparables; il renfermait $HCl = 7$ pour 100, $AzH^3 = 16,04$. Ces cristaux sont solubles dans 4 parties d'eau à 15° environ, plus solubles encore dans l'eau bouillante; par refroidissement ils cristallisent en donnant des cristaux prismatiques.

Les nouveaux cristaux obtenus ne contiennent plus que 3,20 pour 100 d'acide chlorhydrique.

La composition centésimale donnée plus haut correspond assez exactement à celle d'un sel renfermant :

4 molécules d'anhydride chromique....	CrO^3
5 molécules d'ammoniac.....	AzH^3
1 molécule d'acide chlorhydrique.....	HCl

On peut grouper les divers constituants de la façon suivante :

$$4\,CrO^3,\ 4\,AzH^3,\ AzH^3HCl,$$

ou bien

$$2\,[Cr^2O^7(AzH^4)^2] + AzH^4Cl,$$

ce qui en ferait un sel double renfermant deux molécules de dichromate d'ammoniaque pour une molécule de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce sel n'a pas, que je sache, été décrit.

Il est vrai que les cristaux peuvent être constitués simplement par un mélange de dichromate d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium; on n'a pu les déterminer au point de vue cristallographique, à cause de leur manque de transparence, et voir ainsi s'il y avait identité ou différence avec le dichromate d'ammoniaque.

L'impossibilité de les purifier par cristallisation sans en changer la composition nous met dans l'obligation de ne pas conclure que le sel obtenu est véritablement une combinaison moléculaire.

En évaporant une solution renfermant du bichromate d'ammoniaque et du chlorure d'ammonium dans les proportions indiquées par l'analyse du sel, je n'ai pu obtenir les mêmes cristaux; il s'est déposé du dichromate d'ammoniaque; il faut remarquer toutefois que, dans ce dernier cas, le mode opératoire est très différent de celui par lequel nous avons isolé notre sel.

De plus les cristaux de ce sel paraissent se déposer d'une manière différente de celle dont se déposent les cristaux d'une solution aqueuse de bichromate d'ammoniaque. Dans l'état présent, c'est le seul caractère qui pourrait m'autoriser à conclure que nous avons affaire à une combinaison moléculaire de dichromate d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. En tout cas, un pareil composé ne peut paraître extraordinaire, étant données les multiples combinaisons du même genre auxquelles se prêtent si facilement les composés de chrome.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR L'ISOMÉRIE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. OECHSNER DE CONINCK.

INTRODUCTION.

Dans une série de Notes présentées à l'Académie des Sciences, de 1892 à 1895, j'ai montré, par l'étude des acides amido et nitrobenzoïques isomériques, que les isomères se ressemblent deux à deux.

Cette conclusion reposait sur tout un ensemble d'expériences d'ordre qualitatif et d'ordre quantitatif, bien concordantes sans doute, mais que je m'étais proposé de vérifier toutes les fois que j'en trouverais l'occasion. Outre les vérifications expérimentales que j'ai réalisées, et que je ferai connaître plus tard, j'ai rencontré une vérification inattendue, que je demande la permission d'exposer.

I. La vérification dont je viens de parler est en quelque sorte théorique; elle consiste en ce que, si l'on compare les points de fusion ou les points d'ébullition des isomères aromatiques, dans les séries ternaires (*ortho, méta, para*) qu'ils forment, on reconnaît *qu'ils se ressemblent deux à deux*. Tantôt c'est l'isomère *ortho* qui se rapproche de l'isomère *méta;* tantôt c'est l'isomère *para* qui ressemble davantage à l'isomère *ortho,* ou à l'isomère *méta,* etc.

J'ai pu constater ce fait intéressant, en étudiant d'abord les points d'ébullition de plusieurs dérivés des carbures aromatiques et des phénols. Voici quelques exemples :

Série des dichlorobenzines.

Ortho	bout à	179°
Méta	»	172
Para	»	173

Méta se rapproche de para.

Série des dibromobenzines.

Ortho	bout à	224°
Méta	»	219
Para	»	218,6

Méta se rapproche de para.

Série des chloronitrobenzines.

Ortho	bout à	243°
Méta	»	233
Para	»	242

Ortho se rapproche de para.

Série des bromonitrobenzines.

Ortho	bout à	261°
Méta	»	256,5
Para	»	255 — 256

Méta se rapproche de para.

Série des chloroanilines.

Ortho	bout à	207°
Méta	»	230
Para	»	230 — 231

Méta se rapproche de para.

Série des chlorotoluènes.

Ortho bout à	.....	156°–157°
Méta	»	156 –157
Para	»	160,5

Ortho se rapproche de méta.

Série des nitrotoluènes.

Ortho bout à	.....	222°–223°
Méta	»	230–231
Para	»	236

Méta se rapproche de para.

Série des xylènes.

Ortho bout à	.....	140°–141°
Méta	»	137
Para	»	136–137

Méta se rapproche de para.

Série des chlorophénols.

Ortho bout à	.....	175°–176°
Méta	»	214
Para	»	217

Méta se rapproche de para.

Série des bromophénols.

Ortho bout à	.....	194°–195°
Méta	»	236
Para	»	238

Méta se rapproche de para.

Série des crésols.

Ortho bout à	.....	185°–186°
Méta »	.....	201
Para »	.....	199

Méta se rapproche de para.

II. J'ai ensuite comparé les points de fusion de quelques dérivés des carbures aromatiques et des phénols. On verra qu'en faisant cette comparaison, on arrive exactement aux mêmes conclusions qu'en étudiant les températures d'ébullition.

Je citerai les exemples suivants :

Série des dinitrobenzines.

Ortho fond à	.....	118°
Méta »	.....	90
Para »	.....	171

Ortho se rapproche de méta.

Série des nitrochlorobenzines.

Ortho fond à	.....	32°–33°
Méta »	.....	44–45
Para »	.....	83–84

Ortho se rapproche de méta.

Série des nitrobromobenzines.

Ortho fond à	.....	41°– 42°
Méta »	.....	56– 57
Para »	.....	126–127

Ortho se rapproche de méta.

Série des nitroiodobenzines.

Ortho fond à	.....	49°– 50°
Méta »	.....	35– 36
Para »	.....	171–172

Ortho se rapproche de méta.

Série des bromoanilines.

Ortho	fond à.....	31°–32°
Méta	»	18,5
Para	»	64

Ortho se rapproche de méta.

Série des nitrophénols.

Ortho	fond à.....	45°–46°
Méta	»	96–97
Para	»	115–116

Méta se rapproche de para.

Série des diphénols.

Ortho	fond à.....	104°–105°
Méta	»	110–111
Para	»	169–170

Ortho se rapproche de méta.

III. Mon attention s'est enfin portée sur les points de fusion des acides aromatiques et de quelques-uns de leurs dérivés.

Le résultat de la comparaison est toujours le même, ainsi qu'on en jugera par les exemples suivants :

Série des acides chlorobenzoïques.

Ortho	fond à.....	137°
Méta	»	152
Para	»	236–237

Ortho se rapproche de méta.

Série des acides bromobenzoïques.

Ortho	fond à.....	147°–148°
Méta	»	155
Para	»	247

Ortho se rapproche de méta.

Série des acides iodobenzoïques.

Ortho	fond à	159°
Méta	»	186
Para	»	267

Ortho se rapproche de méta.

Série des acides nitrobenzoïques.

Ortho	fond à	145°
Méta	»	141-142
Para	»	240

Ortho se rapproche de méta.

Série des acides amidobenzoïques.

Ortho	fond à	144°
Méta	»	173-174
Para	»	186-187

Méta se rapproche de para.

Série des acides toluiques.

Ortho	fond à	102°
Méta	»	109-110
Para	»	178-179

Ortho se rapproche de méta.

Série des acides oxybenzoïques.

Ortho	fond à	155-156°
Méta		200
Para		210

Méta se rapproche de para.

IV. Ce n'est pas seulement en comparant des points de fusion et des points d'ébullition, qu'on arrive à recon-

naître que les isomères aromatiques se ressemblent deux à deux; cette même conclusion s'impose lorsqu'on étudie ces isomères à d'autres points de vue.

Dans leur importante étude sur les diphénols, MM. Berthelot et Werner ont, en effet, formulé les conclusions suivantes :

« Les phénols diatomiques hydroquinone et résorcine jouent le rôle de phénols bibasiques; c'est-à-dire que leur saturation par les bases dégage environ deux fois plus de chaleur que la saturation du phénol par les mêmes bases.

» Le troisième diphénol, la pyrocatéchine, au contraire, se comporte thermiquement, à l'égard de la soude, comme un phénol-alcool. »

De son côté, M. Colson a déterminé les densités à 0° des bibromures des trois xylènes, il a trouvé :

Pour le bibromure	d'ortho-xylène.....	1,988
»	de méta-xylène.....	1,959
»	de para-xylène.....	2,012

Dans cette série, l'isomère ortho se rapproche de l'isomère para.

En déterminant les densités des trois xylènes, à diverses températures, le même auteur a constaté que les deux isomères méta et para sont ceux qui se ressemblent le plus.

MM. G. Patein et E. Dufau ont étudié soigneusement les combinaisons de l'antipyrine avec les trois diphénols, et leur conclusion est la suivante :

« Les trois diphénols se comportent d'une manière différente avec l'antipyrine; les *ortho* et *para*-diphénols se combinent avec *deux molécules* d'antipyrine, le *méta*-diphénol avec *une seule molécule*. »

Ici donc, l'analogie entre les isomères ortho et para est frappante.

M. Seyewetz a observé que la résorcine et l'hydroqui-

none se combinent avec la phénylhydrazine, tandis que le troisième isomère, la pyrocatéchine, ne s'y combine pas.

L'étude des chaleurs de dissolution des trois acides nitrobenzoïques et des trois nitrobenzoates de sodium anhydres, a fourni à M. Massol des résultats intéressants, et qui confirment la relation générale que j'ai énoncée le premier.

Chaleurs de dissolution des acides nitrobenzoïques.

	Cal
Acide ortho	+9,45
» méta	+7,15
» para	+6,20

Les deux valeurs trouvées pour les isomères méta et para sont celles qui se rapprochent le plus l'une de l'autre.

Chaleurs de dissolution des nitrobenzoates de sodium anhydres.

	Cal
Sel *ortho*	+0,31
» *méta*	−1,03
» *para*	−1,90

M. Massol a, en outre, mesuré les chaleurs de formation des trois nitrobenzoates de sodium solides, à partir de l'acide solide et de la base solide :

	Cal
Sel *ortho*	+20,39
» *méta*	+19,39
» *para*	+19,31

Enfin, M. Massol, en étudiant les acides phtaliques et les acides nitrobenzoïques, au point de vue thermique, a remarqué que « les acides méta et para produisent des effets thermiques très rapprochés, *tandis que l'acide ortho s'éloigne sensiblement de ses isomères, et possède une énergie de combinaison supérieure* ».

J'ai eu, de mon côté, l'occasion de rencontrer des particularités semblables.

Les radiations lumineuses, dans le violet et dans l'indigo, n'influencent nullement le *méta* et l'*ortho*-nitrophénols. Au contraire, le *para*-nitrophénol est assez rapidement influencé, et se colore en rouge-brun foncé. Cette réaction est assez vite effectuée pour qu'on puisse, en peu de temps, distinguer le para-nitrophénol de ses deux isomères.

CONCLUSIONS.

V. Les isomères aromatiques se ressemblent deux à deux, soit que l'on étudie leurs réactions qualitatives, leurs solubilités, leurs températures de fusion et d'ébullition, leurs densités, sous les conditions les plus diverses, leurs chaleurs de dissolution, leurs chaleurs de formation, etc., soit que l'on détermine ce que j'appellerai leur *aptitude réactionnelle*, c'est-à-dire, la faculté qu'ils possèdent de former des combinaisons chimiques définies, de types divers, ou de ne donner lieu à aucune réaction.

THE NEW Y
PUBLIC LIB
ASTOR, LE
TILDEN FO

DÉTERMINATIONS THERMOCHIMIQUES. AMYGDALINE, ACIDE CHOLALIQUE, CONICINE;

PAR M. BERTHELOT.

Voici quelques déterminations faisant suite à celles que j'ai publiées sur les principes qui interviennent dans la production de la chaleur animale et dans les synthèses chimicobiologiques. Elles ont porté sur les acides de la bile, sur l'amygdaline, glucoside extrêmement répandu dans les fruits végétaux, qui produit l'acide cyanhydrique et l'essence d'amandes amères; et sur la conicine, alcali de la ciguë.

I. — ACIDE CHOLALIQUE : $C^{24}H^{40}O^5$, $H^2O = 426$.

L'échantillon que j'ai étudié provenait de la fabrique de Merck : il était cristallisé, répondant à la formule $C^{24}H^{40}O^5$, $2\frac{1}{2}H^2O$. Il perdait dans le vide à froid $1\frac{1}{2}H^2O$, et la même dose sensiblement à 100°; pourvu que l'on ne prolongeât pas indéfiniment la dessiccation. Voici l'analyse du corps séché à 100° (0,1 de cendres déduites) :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	67,66	67,6
H.....	9,95	9,85

Chaleur de combustion dans la bombe (corps précédent séché à 100°). — On a opéré sur $0^{gr},9251$; $0^{gr},7355$; $1^{gr},1583$.

Les résultats ont été les suivants, réduits par le calcul à 1^{gr} : $7986^{cal},4$; $7988^{cal},7$; $7980^{cal},0$ à volume constant. D'où :

Chaleur de combustion moléculaire : $3401^{Cal},7$ à volume constant; $3406^{Cal},1$ à pression constante.

Soit pour 1^{gr} de carbone 11827^{cal}.

Chaleur de formation par les éléments :

pour

$$C^{24} + H^{42} + O^{6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 306^{Cal},35$$

pour

$$C^{24} + H^{42} + O^{5} + H^{2}O \text{ liquide} \ldots + 237^{Cal},35$$

L'acide cholalique peut être privé de H^2O par une température plus élevée. Mais il n'est pas prouvé qu'il ne soit pas altéré par là dans sa constitution, le départ de l'eau pouvant même être poussé plus loin et par degrés (acide chloïdinique, dyslysine, etc.).

J'ai étudié plusieurs de ces produits, de l'ordre des lactones ou anhydrides dérivés des acides monobasiques qui renferment plus de deux atomes d'oxygène. Mais les résultats observés ne m'ont paru ni suffisamment définis ni suffisamment concordants (comme composition centésimale) pour être rapportés.

L'acide cholalique peut être, en théorie seulement jusqu'ici, regardé comme dérivé de la cholestérine

$$C^{26}H^{44}O + 5O^2 = C^{24}H^{40}O^5 + 2CO^2 + 2H^2O.$$

Cette réaction dégagerait $+ 442^{Cal},1$;
Soit $+ 44^{Cal},2$ par atome d'oxygène fixé,
Valeur notablement plus faible que celle de la première oxydation qui change un alcool en acide monobasique :

$$C^2H^6O + O^2 = C^2H^4O^2 \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots + 58,1 \times 2$$

Mais elle est comparable à la chaleur d'oxydation d'un acide monobasique à deux atomes d'oxygène, fixant ultérieurement un ou plusieurs atomes additionnels

$+40,6$ pour $C^2H^4O^3$;
$+37,9$ pour $C^7H^6O^3$ (ortho), etc. (1).

On pourrait admettre aussi $3O^2$ fixés sur la cholesté-

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 642.

rine, avec formation d'acide acétique

$$C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{4}O^{2} :$$

Ce qui dégagerait..... $+226,7$ ou $37,8 \times 6$

la combustion étant moins avancée.

II. — AMYGDALINE : $C^{20}H^{27}AzO^{11} = 457$.

L'amygdaline cristallisée a été séchée à 120° et analysée :

	Trouvé	Calculé.
C.....	52,1	52,5
H.....	5,8	5,9
Az.....	3,1	3,1

cendres négligeables.

On l'a brûlée dans la bombe calorimétrique. Deux combustions sur $0^{gr},9521$ et $1^{gr},1569$.

Pour 1^{gr} : $5137^{cal},3$ et $5141^{cal},9$ à volume constant.

Chaleur de combustion rapportée au poids moléculaire :

$2348^{Cal},7$ à volume constant et $2349^{Cal},2$ à pression constante.

Formation par les éléments : $+468,5$.

Fermentation (rapportée aux corps séparés de l'eau).

$$C^{20}H^{27}AzO^{11}\,cr. + 2H^{2}O\,liq. = 2C^{6}H^{12}O^{6}\,cr. + C^{7}H^{6}O\,liq. + CHAz\,liq.... \quad -0^{Cal},7$$

c'est-à-dire chaleur sensiblement nulle, dans les limites d'erreur.

III. — CONICINE : $C^{8}H^{17}Az = 127$.

Desséchée sur KOH fondue, rectifiée dans un courant d'hydrogène (171°) et analysée.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	75,31	75,59
H.....	13,2	13,3

Deux combustions sur $1^{gr},0398$ et $0^{gr},9723$.

Pour $1^{gr},10007^{cal},8$ et $10047^{cal},6$.

Chaleur de combustion rapportée au poids moléculaire :

$1273^{Cal},5$ à volume constant et $1275^{Cal},5$ à pression constante.

Formation par les éléments : $+65^{Cal},4$ liquide.

Dissolution : sur $2^{gr},7302$ *et* $3^{gr},75$

(1 partie conicine + 150 parties eau), à 26°..... $+5^{Cal},1$

Neutralisation : HCl dilué + $C^8H^{17}Az$ dissoute : $+11^{Cal},4$.

Ce chiffre la rapproche des bases tertiaires de la série grasse.

CHLORHYDRATE DE CONICINE : $C^8H^{17}Az$, HCl.

La chaleur de dissolution a été trouvée différente sur deux échantillons d'origine distincte.

1. Avec un chlorhydrate blanc cristallisé, acheté chez Kalbaum, et vérifié par analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	21,5 et 21,7	21,6

Dissolution : sur $5^{gr},2726$ *et* $5^{gr},1034$:

$C^8H^{17}Az$, HCl (1 p. + 80 p. eau), à 20°..... $-0^{Cal},89$

2. Avec un échantillon préparé dans mon laboratoire, au moyen de la conicine de Merck purifiée par rectification :

$C^8H^{17}Az$, HCl (1 p. + 120 p. eau), à 24°..... $-1^{Cal},49$

Ces chlorhydrates doivent dériver de conicines isomères.

En tout cas, la chaleur de formation du chlorhydrate solide, même la plus forte, est inférieure à celle du chlorhydrate d'ammoniaque pour des états comparables, ainsi qu'à celle de la pipéridine, mais supérieure à celle du chlorhydrate d'aniline. En effet :

	Cal
AzH^3 liquide + HCl gaz = AzH^3HCl solide.....	$+38,2$
$C^5H^{11}Az$ liq. + HCl gaz = $C^5H^{11}Az$, HCl solide.	$+38,2$
C^6H^7Az liq. + HCl gaz = C^6H^7Az, HCl solide.	$+27,3$
$C^8H^{17}Az$ liq. + HCl gaz = $C^8H^{17}Az$, HCl solide.	$+35,1$

On sait que la synthèse de la conicine et de plusieurs de ses isomères conduit à les envisager comme des propyl-pipéridines. Or, la chaleur de formation de la pipéridine par ses éléments, déterminée par M. Delépine, est égale à $+24,5$. Ce nombre diffère de $40^{Cal},9$ de la chaleur de formation de la conicine : ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'un homologue régulier, pour lequel la différence C^3H^6 répondrait seulement à 17^{Cal}. Mais la discussion de ces différences nous conduirait trop loin.

THERMOCHIMIE DE L'ACIDE LACTIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET DELÉPINE.

L'acide lactique est l'un des corps les plus importants en Chimie organique et physiologique. Cet acide et ses dérivés azotés et autres jouent un rôle essentiel dans les études relatives à la chaleur animale. Cependant ses chaleurs de formation et de combustion sont imparfaitement connues, n'ayant été déterminées que par un calcul indirect, et par une relation numérique approximative, déduite des données obtenues, non sur l'acide ou sur ses sels, mais sur son éther. C'est ce qui nous a décidés à en reprendre l'étude thermochimique. Nous l'avons fait par trois voies différentes, au moyen du lactate d'argent, au moyen du lactate de zinc et au moyen du lactide, anhydride fort important, car il constitue avec le glycolide les prototypes des anhydrides d'acides alcools.

Les lactates de zinc et d'argent sont particulièrement indiqués pour ce genre d'étude : d'autre part, à cause de la facilité avec laquelle on les obtient anhydres et, d'autre part, parce que leur combustion laisse pour l'un un métal pur, l'argent, pour l'autre un oxyde bien défini; ce qui

n'arriverait ni pour les sels des métaux formant plusieurs oxydes, ni pour les métaux dont les oxydes demeurent, après combustion, sous forme de carbonates basiques, ou hygrométriques.

I. — Purification de l'acide lactique. Acide dilactique.

Il est nécessaire de dire d'abord comment l'acide a été purifié.

L'acide lactique blanc, que le commerce fournit aujourd'hui, contient une certaine dose d'anhydride, ou plutôt d'acide dilactique; c'est ce que nous avons constaté sur notre échantillon (acheté chez Kahlbaum).

Voici comment : une certaine quantité de ce corps a été pesée exactement dans un petit tube de verre mince et bien bouché. On a opéré sur $5^{gr},9795$ d'acide et sur $6^{gr},9673$. D'autre part, on a mis 300^{cc} d'eau dans un calorimètre; puis on a immergé le tube avec son acide et l'on a broyé rapidement le tube, à l'aide d'un écraseur de platine. En définitive, 1 partie d'acide était ainsi dissoute dans environ 50 fois son poids d'eau froide, on opérait à $15°,7$. On a mesuré d'abord la chaleur dégagée, ce qui a fourni (moyenne sur deux essais concordants) pour une molécule

$$C^3H^6O^3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +1^{Cal},12.$$

Cette valeur est probablement un peu forte, l'acide renfermant environ un sixième d'anhydride, d'après les résultats qui suivent.

II. En effet, la liqueur, traitée par une proportion équivalente de potasse étendue ($KOH = 2^{Cal}$) a dégagé immédiatement

$$+11^{Cal},06;$$

mais le dégagement de chaleur se prolonge ensuite d'une façon lente et indéfinie. Au bout de cinq minutes, il s'élevait à

$$+11,96.$$

Le terme ne peut être atteint dans la durée d'une expérience calorimétrique. Pour arriver au terme de la transformation, il faut faire bouillir préalablement pendant une demi-heure la dissolution aqueuse d'acide lactique, ou bien l'abandonner à elle-même pendant un temps considérable (plusieurs mois). On obtient ainsi la valeur normale

$$C^3H^6O^3 \text{ étendu} + KOH \text{ étendue} \ldots\ldots\ldots + 13^{Cal},5$$

déjà constatée d'ailleurs par l'un de nous.

L'emploi d'un excès considérable de potasse accélère cette transformation.

Nous avons observé sur l'*acide glycérique*, $C^3H^5O^4$, autre acide monobasique à fonction alcoolique, des phénomènes analogues.

En effet, l'acide déshydraté par simple évaporation a fourni immédiatement, avec un seul équivalent de soude, NaOH étendue, une chaleur de neutralisation apparente égale à

$$+11,3$$

laquelle s'est élevée au bout de quelques minutes à

$$+13,1,$$

et par l'addition d'un deuxième équivalent, NaOH étendue, à

$$+13^{Cal},4.$$

Ces valeurs confirment l'opinion reçue, d'après laquelle d'ailleurs l'acide glycérique est monobasique. Ces faits n'ont rien d'anormal.

On sait, en effet, qu'en général les acides alcools ont beaucoup de tendance à former des anhydrides spéciaux, désignés sous le nom de *lactones*, et cette circonstance a dû amener plus d'une erreur dans leur étude chimique et thermique. Dans le cas de l'acide lactique, une déshydratation partielle se produit très aisément, comme l'ont con-

staté M. Wislicenus (*Annalen der Liebig*, t. CLXIV, p. 151) et M. J.-A. Muller (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e série, t. XV, p. 1206; 1896).

Cette circonstance est d'autant plus essentielle à reconnaître qu'elle se traduit dans la formation des sels. En effet, si l'on opère la neutralisation de l'acide lactique immédiatement après l'avoir dissous, ces sels sont parfois mélangés avec des produits moins riches en métal, probablement des dilactates; c'est ce que nous avons reconnu, notamment sur les sels d'argent.

Pour obtenir des lactates purs, il est nécessaire, comme on vient de le dire, de faire bouillir pendant un certain temps la dissolution aqueuse récemment préparée au moyen de cet acide concentré étendu de 4 parties d'eau. Cette ébullition éliminera d'ailleurs les corps volatils mélangés, s'il y en avait.

II. — Lactate d'argent : $C^3H^5AgO^3 = 196,9$.

C'est avec un semblable acide, après refroidissement, que nous avons préparé le lactate d'argent à froid, au moyen de l'acide et de l'oxyde d'argent. On a concentré la liqueur dans le vide, à la température ordinaire et *dans l'obscurité*, afin de prévenir toute décomposition. Le sel cristallise à un certain degré de concentration des liqueurs. C'est un hydrate. On l'a privé d'eau en le séchant à l'étuve vers 80°, pendant trois heures, toujours dans l'obscurité.

Analyse : Ag = 54,72; 54,77. — Calculé : 54,75.

Chaleur de dissolution, sur $4^{gr},79$ (2 essais) : (1 p. + 40 p. eau, à 12°). — Des chiffres observés résulte, pour le poids moléculaire $196^{gr},9$, la valeur $-2^{Cal},05$.

Chaleur de neutralisation. — On l'a mesurée par voie indirecte, en précipitant l'argent du sel précédent dissous par l'acide chlorhydrique étendu, HCl = 4^{lit}, employé en

très léger excès : deux essais ont donné

$C^3H^5AgO^3$ diss. + HCl ét.
= AgCl préc. + $C^3H^6O^3$ diss.... +16,55 et 16,42
Moyenne..... $+16^{Cal},5$

D'où résulte pour une molécule

$2C^3H^6O^3$ étendu + $Ag^2O = 2C^3H^5AgO^3$ diss. + H^2O. $+8^{Cal},2$

On a dès lors :

Chaleur de neutralisation pour un équivalent..... $+4^{Cal},1$

L'état *d'hydratation* du sel cristallisé est difficile à définir exactement, ce sel perdant aisément une partie de son eau combinée.

Un sel abandonné à l'air pendant assez longtemps renfermait Ag = 51,8 pour 100, valeur voisine de

$$C^3H^5AgO, \tfrac{2}{3}H^2O.$$

Il aurait donc été dissocié au tiers. Sa dissolution dans l'eau a absorbé

$$-4^{Cal},0;$$

soit — 1,95 en excès sur le sel anhydre pour $\frac{2}{3}H^2O$: ce qui ferait — $2^{Cal},6$ pour la chaleur de combinaison d'une molécule d'eau liquide, H^2O; sous toute réserve.

Chaleur de combustion. — Le sel anhydre a été brûlé dans la bombe calorimétrique, avec addition de camphre, dont il a été tenu compte dans les calculs (1).

On a opéré sur les poids suivants de lactate d'argent : 1,4226 (+ un tiers du poids de camphre); $1^{gr},369$ (+ un cinquième de camphre); 1,3327 (+ un cinquième de camphre). Tout calcul fait,

On a obtenu pour 1^{gr} de sel : $1620^{cal},2$; 1598,9, 1610,0. Moy. $1609^{cal},7$.

(1) L'argent étant demeuré dans la capsule supérieure, il ne s'est pas formé d'azotate d'argent.

Soit pour une molécule ($196^{gr},7$) :

A volume constant.....	$316^{Cal},6$
Et par conséquent à poids constant...	$316^{Cal},5$

Chaleur de formation. — On la conclut des chiffres précédents; soit

$$C^3 + H^5 + Ag + O^3 = C^3H^5AgO^3.... \quad +138^{Cal},9$$

Pour le sel dissous $+136^{Cal},85$.

On déduit de ces chiffres :

Chaleur de formation de l'acide lactique :

$$C^3 + H^6 + O^3 = C^3H^6O^3 \text{ dissous}.... \quad +163^{Cal},75$$

Pour $C^3H^6O^3$ liquide pur, en admettant la chaleur de dissolution trouvée plus haut qui en fut approchée : environ $+162,6$.

III. — Lactate de zinc.

Ce sel est facile à préparer à l'état cristallisé, pur, et à l'état anhydre. Il est trop connu pour insister à son égard.

Chaleur de dissolution. — On a opéré sur 5^{gr} et 6^{gr} de sel. Sel anhydre (1 partie sel + 100 parties eau). D'après les chiffres observés on a pour le poids moléculaire $(C^3H^5O^3)^2Zn$: $+8^{Cal},00$.

Sel hydraté :

$$(C^3H^5O^3)^2Zn, 3H^2O..... \quad -3^{Cal},35$$

Chaleur d'hydratation. — Eau liquide : $+11^{Cal},35$.

Chaleur de neutralisation. — En ajoutant exactement $2KOH$ étendue dans la dissolution étendue du lactate de zinc $(C^3H^5O^3)^2Zn$, on a dégagé : $+7^{Cal},5$.

D'où résulte

$$2C^3H^6O^3 \text{ étendu} + ZnO \text{ hydraté}..... \quad 27,4 - 7,5 = +19^{Cal},9$$

soit : $+18,6$ pour ZnO anhydre.

Par la méthode des doubles décompositions réciproques, qui est plus exacte :

$$\left\{\begin{array}{l}(C^3H^5O^3)Zn \text{ diss.} + SO^4H^2 \text{ diss.} \ldots \quad +3^{Cal},215\\ SO^4Zn \text{ diss.} + 2C^2H^6O^3 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +0^{Cal},125\end{array}\right.$$

En admettant

$$SO^4H^2 \text{ diss.} + ZnO \text{ hydraté} \ldots\ldots \quad +23^{Cal},4$$

on a dès lors

$$2C^3H^6O^3 + ZnO \text{ hydraté} \ldots\ldots \quad +20^{Cal},06$$
$$\text{Avec } ZnO \text{ anhydre, on aurait} \ldots \quad +18^{Cal},76$$

On remarquera que l'acide sulfurique déplace presque complètement l'acide lactique, comme il arrive d'ordinaire pour les acides organiques monobasiques.

Chaleur de combustion. — On a opéré sur des poids de lactate voisins de $1^{gr},2$, en y ajoutant le tiers de son poids de camphre. Zn reste à l'état d'oxyde, ZnO, qui sature l'acide azotique formé dans ces conditions et condensé dans l'eau, ajoutée d'avance au fond de la bombe. On a tenu compte de cette circonstance. Tous calculs faits, la chaleur de combustion a été trouvée, pour 1^{gr} de lactate de zinc anhydre :

$$2580^{cal},3;\quad 2605,5;\quad 2590,4;\quad \text{moyenne}\ldots\quad 2592^{cal},1.$$

Soit pour le poids moléculaire $243^{gr},1$, à volume et à pression constants, $640^{Cal},15$.

En admettant $Zn + O = ZnO$ anhydre : $+84^{Cal},8$.

On a, dès lors :

Chaleur de formation par les éléments :

$$2(C^3 + H^6 + O^3) + Zn \text{ sel anhydre} \ldots \quad +355^{Cal},45$$
$$\text{»} \qquad\qquad \text{sel dissous} \ldots. \quad +363^{Cal},45$$

On en déduit :

$$C^3 + H^6 + O^3 = C^3H^6O^3 \text{ diss.} + 164^{Cal},45; \text{ acide liq. pur.} \quad +163^{Cal},3$$

IV. — Lactide : $C^3H^4O^2$.

Ce corps a été préparé en beaux cristaux, par les procédés connus. — On l'a fait recristalliser dans l'alcool analysé.

Chaleur de combustion. — Sur 1^{gr}, 2402 et 1, 1909 sans addition de camphre. Pour 1^{gr} : 4542^{cal}, 0 et 4543, 6; moyenne : 4542^{cal}, 8.

D'où pour le poids moléculaire 72 : $+327^{Cal}$, 1 à volume constant et à pression constante.

Chaleur de formation par les éléments. — D'après les chiffres précédents elle est

$$+93^{Cal},8.$$

Dissolution. — La dissolution du lactide dans 65 fois son poids d'eau, à 15°, a donné lieu tout d'abord à une absorption de chaleur à peu près instantanée, soit -0^{Cal}, 79 par molécule dans une expérience.

Mais cette absorption a été suivie presque aussitôt d'un dégagement de chaleur, qui s'est prolongé indéfiniment. Au bout de quelques minutes, la chaleur ainsi dégagée s'élevait à $+0^{Cal}$, 75, c'est-à-dire était presque égale à l'absorption initiale.

Il est clair que le premier changement répond à la dissolution simple du corps solide, le second à sa combinaison avec l'eau; mais la distinction entre les valeurs numériques observées ne saurait être regardée que comme qualitative.

Pour compléter la transformation, on a ajouté à la liqueur une dissolution de potasse en excès sensible, de façon à changer peu à peu le lactide en lactate. Cette opération a dégagé $+14^{Cal}$, 50;

Soit, dans l'opération totale, $+15^{Cal}$, 64.

Elle avait duré plus d'une heure.

On a vérifié, en ajoutant à la liqueur une dose d'acide

chlorhydrique étendu précisément équivalente à celle de la potasse, que la transformation était totale, la *chaleur dégagée étant sensiblement celle qui correspondrait à la dose de potasse employée en excès, sur celle que l'acide lactique devait avoir saturée.* Cette vérification est nécessaire et rigoureuse.

Dans une autre expérience, le lactide a été dissous directement dans un excès considérable de potasse; ce qui a dégagé, dans l'espace de six minutes, toute la chaleur de transformation, la vitesse de refroidissement du système étant ensuite devenue normale. La chaleur dégagée dans ce cas a été trouvée :

$$+15^{Cal},58,$$

ce qui concorde.

On déduit de ces expériences la chaleur d'hydratation du lactide,

Soit $15^{Cal},6 - 13^{Cal},5 = +2^{Cal},1$.

$C^3H^4O^2$ cristallisé $+ H^2O +$ eau $= C^3H^6O^3$ dissous.... $+2^{Cal},1$

Pour l'acide $C^3H^6O^3$ liquide pur, on aurait $+1^{Cal},0$ environ; valeur faible, conformément à ce qui a été déjà observé pour le glycolide (1).

Comparons maintenant la chaleur de formation du lactide par les éléments à celle de l'acide lactique; on a :

$C^3H^4O^2$	+ 93,8
H^2O	+ 69,0
Combinaison	+ 2,1
	+164,9

Ce dernier chiffre représentant la chaleur de formation de l'acide lactique dissous, celle de l'acide liquide pur sera environ + 163,8.

(1) *Thermochimie : Données numériques*, t. II.

On a donc, en définitive :

	Acide dissous.	Acide par liquide.
D'après le lactate d'argent...	+163,75	+162,6
D'après le lactate de zinc....	+164,45	+163,3
D'après le lactide	+164,9	+163,8
Moyenne.....	+164,3	+163,2

Ce sont là les valeurs qu'il convient d'adopter.

On remarquera que la chaleur d'hydratation du lactide est fort inférieure à la chaleur de transformation des anhydrides normaux, tels que les anhydrides sulfurique, phosphorique, les carbures d'hydrogène changés en alcools, etc.

Ceci accuse une distinction digne d'intérêt dans les corps analogues au lactide, malgré le caractère en apparence incomplet de semblables composés; je veux dire une sorte de *saturation interne*, qui fait disparaître la majeure partie de l'énergie correspondant à la déshydratation et, par conséquent *rapproche leur constitution de celle des corps complets et saturés*.

SUR LES RADICAUX MÉTALLIQUES COMPOSÉS DÉRIVÉS DU MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai mesuré la chaleur de formation de trois radicaux dérivés du mercure : le mercure diméthyle, le mercure diéthyle, le mercure diphényle.

Ces produits ont été fournis par Kahlbaum, le mercure diméthyle, liquide, et le mercure diphényle, cristallisé, étaient purs d'après leur analyse :

Mercure diméthyle.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	10,3	10,4

Mercure diphényle.

C.....	41,0	40,7

L'hydrogène a donné des excès sensibles ($\frac{1}{2}$ pour 100 environ), parce qu'une partie de la vapeur mercurielle traverse la colonne de cuivre interposée et vient se condenser dans la ponce sulfurique. Mais le carbone répond à la composition normale.

L'échantillon de mercure diméthyle liquide, au contraire, renfermait seulement

$$C = 16,8 \quad \text{au lieu de} \quad 18,6;$$

il contenait un excès de mercure et un composé iodé. Redistillé à point fixe (161°), il a laissé séparer une goutte de mercure liquide. Le composé distillé offrait cette fois une composition exacte, la colonne de cuivre ayant suffi à arrêter entièrement le mercure.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	18,65	18,61
H.....	3,93	3,88

La combustion dans la bombe s'opère bien avec les radicaux éthylique et phénylique. Le radical méthylique, trop pauvre en carbone, a exigé l'intervention d'une petite dose de camphre.

Il se forme dans ces combustions, comme il arrive en général, quelques centigrammes d'acide azotique, qui se trouve changé en azotate mercureux; on a tenu compte dans le calcul de cette correction, faible d'ailleurs.

Après chaque combustion, il est nécessaire de débarrasser par l'acide azotique concentré les pièces intérieures de platine de la bombe, du mercure qui s'y trouve condensé.

Voici les résultats de ces combustions :

Mercure diméthyle, $(CH^3)^2Hg$ liquide = 230.

On a opéré sur $2^{gr},5555$ et $2^{gr},3846$. Le poids du camphre étant de $0^{gr},100$.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 1867,6 et 1876,6. Moyenne $1872^{cal},1$.

Chaleur de combustion pour 1 mol. :

$430^{Cal},8$ à v. c.; $431^{Cal},8$ à p. c.

Formation par les éléments :

$2C + 3H^2 + Hg : -36^{Cal},2$.

Mercure diéthyle, $(C^2H^5)^2Hg$ liquide = 258.

On a opéré sur $1^{gr},1565$ et $2^{gr},0261$.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 2850,6 et 2836,0. Moyenne $2843^{cal},3$.

Chaleur de combustion pour 1 mol. :

$733^{Cal},6$ à v. c.; 735,0 à p. c.

Formation par les éléments :

$4C + 5H^2 + Hg : -12^{Cal},8$.

Mercure diphényle, $(C^6H^5)^2Hg$ cristallisé = 364.

On a opéré sur $1^{gr},6461$ et $1^{gr},8837$.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 4423,4 et 4411,7. Moyenne $4417^{cal},5$.

Chaleur de combustion pour 1 mol. :

$1563^{Cal},8$ à v. c.; 1565,3 à p. c.

Formation par les éléments :

$2C^6 + 5H^2 + Hg : -88^{Cal},5$.

Toutes ces chaleurs de formation sont négatives, c'est-à-dire que les radicaux mercuriels composés renferment un excès d'énergie, de même que les radicaux acétylométalliques; excès susceptible d'expliquer leur rôle de radicaux et leur aptitude à se combiner à la façon des corps simples. J'ai montré ailleurs comment ce caractère rendait compte de l'aptitude singulière de l'acétylène à se transformer et à entrer en combinaison : ces considérations sont également applicables aux radicaux mercuriels.

Si nous nous bornons d'abord à comparer la chaleur de

formation des radicaux entre eux, nous obtenons des différences de l'ordre de grandeur de celle qui existe entre les dérivés de même fonction, appartenant aux séries méthylique, éthylique, phénylique.

Soit d'abord la différence entre le mercure diéthyle et le mercure diméthyle

$$(36,8 - 12,8) = 24,0 \qquad \text{ou} \qquad 12,0 \times 2$$

pour une double différence homologue $2CH^2$, valeur un peu plus forte que la moyenne générale 5,8. Un excès analogue peut être observé dans un certain nombre de circonstances, particulièrement lorsque l'on compare les premiers termes des séries, rapportés au même état physique :

Entre les acides malonique et oxalique cristallisés, on a.	+16,1
Entre la toluidine (ortho) et l'aniline liquides.....	−17,1
Entre l'éthylamine et la méthylamine gazeuse.....	−10,1

D'autre part, entre les radicaux mercuriels, phénylique et méthylique, l'écart,

$$\text{soit} \quad 26,5 + \frac{F}{2} \quad \text{pour} \quad CH^3 - C^6H^5 \ (^1),$$

en les rapportant au même état physique, est à peu près le même que pour les autres fonctions, car on a

	Cal
Carbures : $CH^4 - C^6H^6$ état gazeux.....	+30,2
Alcool-phénol $CH^4O - C^6H^6O$ état liquide.....	+29,1
Alcools $C^2H^6O - C^7H^8O$ alcool benzylique liquide....	+31,7
Acides $C^2H^4O^2 - C^7H^6O^2$ état solide.....	+25,5

Les relations entre les radicaux mercuriels composés sont donc du même ordre de grandeur qu'entre les autres composés appartenant à d'autres fonctions.

Les rapprochements suivants sont plus intéressants.

---

(1) F représentant la chaleur de fusion du mercure diphényle.

Voici quelques chiffres, destinés à comparer les combinaisons de l'hydrogène et celle du mercure avec les radicaux hydrocarbonés, et qui montrent toute l'étendue de la différence entre les dérivés de ces deux éléments :

Diméthyle gaz :

$(CH^3)^2 + H^2 = 2(CH^3)H$ gaz, dégage..... +18,5
$(CH^3)^2 + Hg = (CH^3)^2Hg$ liquide, absorbe..... −59,5

Diphényle cristallisé :

$(C^6H^5)^2 + H^2 = 2(C^6H^5)H$ cristallisée, dégage... +29,9
$(C^6H^5)^2 + Hg = (C^6H^5)^2Hg$ cristallisée, absorbe. +55

Diéthyle gaz :

$(C^2H^5)^2 + H^2 = 2(C^2H^5)H$ gaz..... +12 env.
$(C^2H^5)^2 + Hg = (C^2H^5)^2Hg$ liquide, absorbe..... −48 env.

Des observations semblables peuvent être faites, en comparant les combinaisons minérales du mercure avec les radicaux hydrocarbonés mercuriels. Or, ces derniers, comme on vient de le voir, sont tous endothermiques; tandis que les combinaisons du mercure avec les corps élémentaires

$Hg + O$ dégage..... +21,5
$Hg + Cl^2$ dégage..... +53,3
$Hg + I^2$..... +25,2; etc.

On voit par là pourquoi la réunion des carbures au métal exige le concours de réactions indirectes, c'est-à-dire de doubles décompositions, fournissant l'énergie complémentaire nécessaire pour rendre la combinaison possible.

THERMOCHIMIE. SUR LES ÉTHYLÈNEDIAMINES;

PAR M. BERTHELOT.

Les diamines offrent un intérêt tout particulier, en raison du rôle qu'elles jouent parmi les alcalis thérapeutiques; c'est ce qui m'a engagé à étudier les diamines éthyléniques, types les plus simples des bases dérivées de 2 molécules d'ammoniaque et des alcalis bivalent et polyvalent. Je vais examiner l'éthylène diamine, la diéthylène diamine ou pipérazine, et je ferai suivre ces déterminations par l'étude des caractères de neutralisation de ces diamines, d'après leur action sur les colorants employés en alcalimétrie.

PREMIÈRE PARTIE. — ÉTHYLÈNE DIAMINÉ $C^2H^8Az^2$.

J'ai déterminé la chaleur de formation de cet alcali, de son hydrate et de son dichlorhydrate.

J'ai pris comme base de mes mesures la chaleur de combustion de l'hydrate, ce corps étant moins promptement altérable au contact de l'air humide que la base anhydre. Les produits que j'ai mis en vente viennent de Kahlbaum : j'en ai vérifié d'abord les propriétés et la composition.

Hydrate. — Ce corps ne répondait pas exactement à la formule $C^2H^{10}Az^2O$; car l'analyse a donné :

	Trouvé.		Calculé.
C.....	32,1	32,3	30,8
H.....	12,9	12,7	35,9
Az.....	37,2 (1)	37,5 (2)	35,9
O.....	17,6	»	20,5

(1) Chaux sodée.
(2) Procédé KJELDAHL.

Cet écart résulte de la dissociation partielle que l'hydrate éprouve pendant sa préparation ; il répond à l'existence d'un sixième de base anhydre dans la substance. On a tenu compte de cette circonstance dans les calculs qui suivent.

La combustion dans la bombe n'est pas toujours complète : il reste parfois 1^{mg} à $1^{mg},6$ de carbone non brûlé.

Les opérations, dont les résultats ont été regardés comme satisfaisants, ont porté sur $0^{gr},7369$ et sur $0^{gr},5914$.

On a rapporté les résultats à 1^{gr} de carbone, afin de tenir compte de la présence d'un peu de base anhydre, soit comme moyenne des deux expériences $18850^{cal},3$.

En définitive, pour la molécule $C^2H^{10}Az^2O = 70^{gr}$.

La *chaleur de combustion moléculaire* a été trouvée égale, à volume constant, à $452^{Cal},4$; à pression constante, à 453^{Cal}.

La *formation par les éléments*

$C^2 + H^{10} + Az^2 + O = C^2H^{10}Az^2O$ liq.	$+80^{Cal},6$
A l'état dissous.....	$+85^{Cal},1$

La *chaleur de dissolution* de l'hydrate a été déterminée sur $4^{gr},2872$ et $4,711$ (1 partie + 65 parties eau) à 25°. Pour le poids moléculaire, on a trouvé, sans correction : $+5^{Cal},08$;

En la corrigeant, en raison de la présence d'un sixième d'anhydride, on trouve, pour $C^2H^{10}Az^2O$:

$$+4^{Cal},68.$$

La *chaleur de neutralisation* du corps dissous par $2AzO^3H$ étendu a fourni, à 26° :

$$+23^{Cal},2 ;$$

Valeur concordante avec le chiffre trouvé par MM. Colson et Darzens, pour HCl étendu vers 15°, soit $+23^{Cal},5$ (1). Le faible écart $+0,3$ répond à l'inégalité des températures.

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 250 ; 1894.

Base anhydre. — J'ai déterminé la chaleur de dissolution de cette base, en opérant sur $5^{gr},1437$ et $4,2872$; ces poids étant renfermés dans des ampoules que l'on écrase au sein de l'eau du calorimètre.

J'ai obtenu en moyenne dans l'eau :

$C^2H^8Az^2$ eau (1 partie + 65 parties eau), à 25°..... $+7^{Cal},45$

MM. Colson et Darzens ont donné $+7,6$ à 15°.

J'ai vérifié la pureté du produit, en mesurant la chaleur de neutralisation par l'acide azotique étendu ;
soit

$$+23^{Cal},25,$$

Ce qui concorde avec la mesure effectuée sur l'hydrate soumis à une analyse directe.

Il résulte de ces chiffres que la combinaison de la base anhydre avec une molécule d'eau

$C^2H^8Az^2$ liq. + H^2O liq., dégage à 25°... $+7,45-4,8=+2^{Cal},77$

Ce chiffre est comparable avec la chaleur dégagée dans la formation de l'hydrate d'ammonium, d'après mes anciennes mesures (1) :

AzH^3 liquide + H^2O liq. = AzH^5O liquide..... $+3^{Cal},11$

Les composés ainsi formés dérivent de l'azote pentavalent, comme le chlorure d'ammonium AzH^4Cl, et le dichlorhydrate $C^2H^{10}Az^2Cl^2$. Rappelons que l'hydrate d'éthylènediamine éprouve, lorsqu'on le distille, une certaine dissociation, moins marquée à la vérité que celle de l'hydrate d'ammonium.

La *chaleur de formation de l'anhydride par les éléments* est facile à calculer; car elle est égale à celle de l'hydrate, diminuée de celle de l'eau et de la chaleur de combinaison de l'eau avec l'anhydride

$$x=+80,6-69,0-2,8=+8^{Cal},8.$$

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II.

On a donc pour

$$C^2 + H^8 + Az^2 = C^2H^8Az^2\,liq.\ldots \quad +8^{Cal},8$$

Dichlorhydrate : $C^2H^{10}Az^2Cl^2$. — C'est un beau corps, bien cristallisé. J'ai vérifié la composition de mon échantillon.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	17,8	18,0
H.....	7,6	7,5
Cl.....	53,2	53,3

Chaleur de dissolution. — On a opéré sur $4^{gr},3972$ et $4^{gr},4447$ (1 p. + 70 p. eau), à 24°,8. Pour le poids moléculaire, j'ai trouvé

$$-6^{Cal},65.$$

MM. Colson et Darzens ont donné, à 15°, —7,55. La différence résulte de l'inégalité des températures.

Neutralisation. — J'ai cherché quelle était l'action des alcalis minéraux sur ce dichlorhydrate, en ajoutant à sa dissolution, d'abord 1 équivalent, puis 2 équivalents de NaOH (1 mol. = 2^{lit}, à 25°).

La première addition a dégagé.....	$+2^{Cal},57$
La seconde addition.....	$+2^{Cal},28$
En tout.....	$+4^{Cal},85$

En admettant que la première addition réponde au déplacement total de la seconde molécule d'acide chlorhydrique HCl, saturée par l'éthylènediamine, la chaleur de neutralisation de cette seconde molécule serait égale, à 25°, à

$$13,45 - 2,57 = +10,88,$$

valeur qui répond à la mesure directe de MM. Colson et Darzens :

$$+11,0 \text{ à } 15°.$$

La réaction de la première molécule HCl dégage $+12^{Cal},3$; à peu près autant que AzH^3.

Cependant l'action réunie de 2 molécules de soude,

2 NaOH, a dégagé, en fait,

$$+4,85,$$

au lieu de

$$+26,9 - 23,2 = +6,7,$$

chiffre résultant des précédentes valeurs relatives à la saturation totale de 2 HCl par l'éthylènediamine.

L'écart entre ces nombres indique que le déplacement de cet alcali par la soude n'est pas total. Il y a un partage, lequel répond surtout à la première capacité de saturation, les 2 molécules d'acide successives exerçant une action inégale, conformément aux indications des savants que je viens de citer; c'est-à-dire que :

$C^2H^{10}Az^2O$ dissous + 1er HCl dissous à 25°, dégage	+12,4
» + 2e HCl » »	+10,8
Total.....	+23,2

Chaleur de formation par les éléments. — Elle se calcule d'après les données précédentes, conformément à l'équation

$$C^2H^{10}Az^2O \text{ dissous} + 2\,HCl \text{ dissous} = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ crist.} + H^2O \text{ liq.}$$

$$(+85,1 + 78,4 + 23,2 + 6,60 = 193,5) - 69 = +124,5$$

soit pour

$$C^2 + H^{10} + Az^2 + Cl^2 = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ solide}... \quad +124^{Cal},5$$

J'ai essayé de contrôler cette valeur en brûlant le chlorhydrate dans la bombe, en présence d'une solution d'acide arsénieux As^2O^3; mais la combustion se fait mal, même avec addition de camphre. Il reste plusieurs centièmes d'une matière charbonneuse et l'on retrouve dans la solution une dose notable de chlorhydrate d'ammoniaque. Malgré ces causes d'erreur, l'écart sur la chaleur de combustion calculée ne dépassait pas un centième. Mais une telle valeur ne mérite pas la même confiance que les précédentes, à cause des corrections.

On peut se rendre compte de la facilité avec laquelle le dichlorhydrate d'éthylènediamine régénère du chlorhydrate d'ammoniaque, sous l'influence de la chaleur notamment, si l'on se reporte à la chaleur de formation de ce dernier composé par les éléments, soit

$$+76^{Cal},8;$$

laquelle répond presque aux deux tiers de la chaleur de formation du dichlorhydrate. Il devrait rester ainsi un monochlorhydrate

$$C^2H^6AzCl \quad \text{ou} \quad C^2H^5Az,HCl.$$

On sait, en fait, que par l'action brusque de la chaleur les éléments de ce dernier se polymérisent en formant le composé $(C^2H^4)^2Az^2$, 2HCl, et consécutivement des goudrons, lesquels se rencontrent en effet lors de la combustion dans la bombe calorimétrique.

Chaleur de formation par l'acide et la base

$$C^2H^8Az^2 \text{ liq.} + 2HCl \text{ gaz.} = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ solide.} \ldots\ldots \quad +70^{Cal},9$$

ce qui répond à un dichlorhydrate. La moitié de cette valeur, soit $\frac{70,9}{2} = 35^{Cal},45$ est plus faible que $+38^{Cal},2$, qui répond à la formation du chlorhydrate d'ammoniaque, AzH^4Cl, depuis AzH^3 liquide. Cette relation correspond avec la moindre chaleur de neutralisation moyenne : $\frac{1}{2}23,2 = 11,6 < 12,4$ observée avec AzH^3.

Le chiffre 35,45 est d'ailleurs comparable à la chaleur de formation du chlorhydrate de conicine, calculée pour les mêmes états $(+35^{Cal},4)$; tandis qu'il est supérieur à la chaleur de formation du chlorhydrate d'aniline, calculée de même : $+27^{Cal},3$.

On voit comment ces données rendent compte de la force relative des bases amidées, à l'état pur et isolé, c'est-à-dire *en l'absence de l'eau et de toute considération empruntée aux conductibilités électrolytiques des dissolutions.*

On peut encore comparer l'hydrate d'éthylènediamine avec l'hydrate d'ammonium et avec l'hydrate de potasse :

Hydrate d'ammonium :

$$Az H^3, H^2O \text{ liq.} + HCl \text{ gaz.} = Az H^4 Cl \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots + 35,1^{Cal}$$

Hydrate de potasse :

$$KOH \text{ sol.} + HCl \text{ gaz.} = KCl \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \quad +37,5$$

Hydrate d'éthylènediamine :

$$C^2H^{10}Az^2O \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} + 2\,HCl \text{ gaz} = C^2H^{10}Az^2Cl^2 \text{ sol.} + 2\,H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots + 68,1 \text{ ou } +34,05 \times 2$$

On voit que la formation du chlorure de potassium l'emporte sur les autres. L'écart serait plus grand encore, si l'on retranchait de ces derniers, pour rendre les états comparables comme il convient, la chaleur de solidification de la base.

En outre, la moitié de la chaleur de formation du dichlorhydrate d'éthylènediamine est inférieure à la chaleur de formation du monochlorhydrate d'ammoniaque. Mais il est probable que celle-ci serait surpassée par la formation du premier chlorhydrate d'éthylènediamine.

Tous ces résultats et rapprochements montrent l'importance des données thermochimiques pour la statique chimique et l'étude de la constitution des corps.

IIe PARTIE. — Diéthylènediamine (pipérazine) : $C^4H^{10}Az^2 = 86$.

La diéthylènediamine est une base intéressante, en pratique comme en théorie. En pratique, elle a été employée en Thérapeutique, sous les noms de *spermine* et de *pipérazine,* emploi qui a conduit à la fabriquer sur une certaine échelle. En théorie, elle a d'abord été confondue avec une base à poids moléculaire moitié moindre, la

vinylamine ou *acétylamine*, C^2H^5Az; son poids moléculaire et ses relations avec l'éthylènediamine ayant été établis par Hofmann (*Berliner Berichte*, t. XXIII, p. 3297; 1890), et l'identification avec la spermine et la pipérazine par MM. Majert et Schmidt (même Recueil, p. 3718). Enfin elle se rattache, d'après MM. L. Wolff et Franz Scholl (*Berl. Berichte*, t. XXVI, p. 721-725; 1893) et l'ensemble de recherches résumées dans le *Handbuch der organ. Ch. de Beilstein*, 3e édition, t. IV, p. 816 (1898), à la pyrazine, $C^4H^4Az^2$, laquelle se change en diéthylènediamine par fixation de $3H^2$. Réciproquement, la diéthylènediamine produit de la pyrazine par perte d'hydrogène.

De là résultent des relations très intéressantes, tant avec les bases pyridiques qu'avec l'acide lévulique, le sucre de lait, etc.; bref, avec la constitution de divers principes immédiats contenus dans les êtres vivants.

En raison de ces circonstances, il m'a paru opportun de faire l'étude thermochimique de la pipérazine, comme suite à celle de l'éthylènediamine.

Le composé que j'ai pris comme point de départ est un corps bien cristallisé, fourni par M. Billault, fabricant de produits chimiques. Son analyse répond à un hydrate $C^4H^{10}Az^2, 6H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	25,2	24,7
H.....	11,5	11,3
Az (1).....	14,5	14,4

J'exposerai mes observations relativement à l'action de la chaleur sur ce composé, laquelle m'a fourni directement la base anhydre :

Sur les chaleurs de dissolution de la base et de l'hydrate précédent;

(1) Chaux sodée.

Sur ses chaleurs de formation par les éléments et de combustion;

Sur sa formation par l'éthylènediamine et le caractère cyclique de la pipérazine;

Sur la saturation graduelle de cette dernière base par l'acide chlorhydrique;

Sur son dichlorhydrate;

Et sur les relations pyrogénées des deux éthylènediamines.

ACTION DE LA CHALEUR.

L'hydrate de pipérazine fond vers 44°. J'en ai chauffé 100^{gr} dans une cornue, traversée par un courant lent d'hydrogène et plongée dans un bain d'huile, dont la température n'a pas dépassé 150°.

Il distille d'abord de l'eau presque pure, renfermant 3 centièmes de base anhydre, puis un liquide de plus en plus riche en alcali. Celui qui passe vers 120° (température du liquide de la cornue) cristallise dans le récipient : c'est une solution saturée de l'hydrate précédent.

Entre 125-130° passe en abondance l'hydrate lui-même, sous la forme d'un liquide huileux qui cristallise dans le récipient. Il passe sans doute à l'état de vapeur dissociée, laquelle reconstitue le composé pendant la condensation.

La composition réelle du produit condensé répondait, d'après son analyse, à $5\frac{1}{4}H^2O$, c'est-à-dire un peu moins de $6H^2O$, sans doute à cause d'une certaine dissociation. Le composé originel en manifeste déjà quelques traces, accusées par un excès de 0,5 centième de carbone dans son analyse.

De 130° à 135°, a distillé la base anhydre, mêlée à quelque dose d'hydrate; ce qui donnait la composition brute, trouvée à l'analyse : $C^4H^{10}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$.

Au delà on obtient, en quantité faible d'ailleurs, la base anhydre, fusible à 104° et pure, comme je l'ai vérifié direc-

tement, et en outre par les essais alcalimétriques et par les mesures thermochimiques (chaleur de neutralisation); j'y reviens plus loin.

Il ne reste pour ainsi dire rien dans la cornue.

Cette base anhydre a été isolée par M. Hofmann au moyen des agents déshydratants. Je l'ai obtenue directement, comme il vient d'être dit, sous la forme d'une matière cristallisée, de consistance cireuse et tenace, qui se dissout très lentement et difficilement, mais en totalité, dans l'eau. Cependant elle attire l'humidité atmosphérique avec une grande promptitude et avidité, chaque grain de base se recouvrant d'eau presque aussitôt, au contact de l'air libre. Il faut donc l'isoler en opérant à l'abri du contact de l'air.

CHALEURS DE DISSOLUTION.

J'ai d'abord déterminé la chaleur de dissolution de ces divers produits, détermination qui tend à établir l'existence d'un seul hydrate défini, ainsi qu'il va être dit, hydrate peu stable d'ailleurs.

Hydrate cristallisé : $C^4H^{10}Az^2, 6H^2O$. — Quatre déterminations ont été faites sur des poids voisins de 5^{gr} et sur deux échantillons différents ($5^{gr},526$; $5^{gr},7260$; $4^{gr},8122$; $5^{gr},1$). Vers 16° :

Une partie d'hydrate en poids a été dissoute ainsi dans des poids d'eau qui ont varié de 26 à 50 fois celui du corps. Pour le poids moléculaire, on a trouvé :

$$-9^{Cal},16; \quad -9^{Cal},28; \quad -9^{Cal},04; \quad -9^{Cal},105.$$

Moyenne générale : $-9^{Cal},15$.

Base anhydre. — $C^4H^{10}Az^2$ pour une molécule. On a opéré sur des poids voisins de $1^{gr},5$ à 2^{gr}.

1 partie + 190 p. eau, à 14°.

On a trouvé en moyenne pour 1 molécule... $+5^{Cal},16$

Il résulte de ces nombres que la formation de l'hydrate

$$C^4H^{10}Az^2 \text{ crist.} + 6H^2O \text{ liq., dégage.} \ldots\ldots + 14^{Cal},31$$

Si l'on suppose l'eau solide, le calcul donnerait vers 15° : $+ 4^{Cal},9$.

Cette chaleur de combinaison est considérable.

Les données précédentes peuvent servir à rechercher s'il existe quelque autre hydrate de pipérazine, défini par une chaleur de formation propre.

En fait, la masse cristallisée obtenue à 120° répondait (encore imbibée d'eau mère) à $10H^2O$. Mais sa chaleur de dissolution a été trouvée sensiblement la même (pour une molécule $C^4H^{10}Az^2$) que celle de l'hydrate $6H^2O$; ce qui s'accorde avec un simple mélange de ce corps et d'eau.

D'autre part, le corps obtenu vers 135°, avec la composition brute, $C^4H^{10}Az^2, \frac{1}{2}H^2O$, a fourni une chaleur de dissolution égale à

$$+ 4^{Cal},3.$$

Ce chiffre répond sensiblement à un simple mélange d'une molécule de la base anhydre, $C^4H^{10}Az^2$, avec $\frac{1}{12}(C^4H^{10}Az^2, 6H^2O)$, mélange dont la dissolution fournirait $+ 4^{Cal},1$.

On voit que ces résultats sont peu favorables à l'hypothèse d'un hydrate intermédiaire réputé normal, tel que $C^4H^{10}Az^2, H^2O$. En tout cas, cet hydrate, s'il existe, n'aura point de stabilité.

CHALEUR DE FORMATION PAR LES ÉLÉMENTS ET CHALEUR DE COMBUSTION.

La chaleur de combustion de la pipérazine a été mesurée en opérant sur l'hydrate cristallisé, la base anhydre absorbant trop vite l'humidité. Le composé pur brûle mal dans la bombe, et l'on a dû y ajouter une certaine dose de

camphre, purifié expressément pour ce genre d'opérations et dont la chaleur de combustion, très bien connue par des expériences directes sur le même échantillon, a été déduite.

3 opérations (0^{gr},6194; 1^{gr},1007; 1^{gr},0569) ont fourni pour 1^{gr} d'hydrate de pipérazine : 3627^{cal},0; 3634^{cal},5; 3622^{cal},4; moyenne 3628^{cal} à volume constant.

Le corps brûlé renfermant un léger excès de carbone, ainsi qu'il a été dit plus haut, je rapporterai d'abord sa chaleur de combustion à un poids de matière contenant exactement 1^{gr} de carbone : ce qui donne 1439^{cal},8.

Cela fait pour 48^{gr} de cet élément, c'est-à-dire pour le poids moléculaire renfermé dans l'hydrate

$C^4H^{10}Az^2$..... 691^{Cal},14 à v. c.
» ..... 691^{Cal},3 à p. c.

d'où la *chaleur de formation par les éléments*

$C^4 + H^{10} + Az^2 + 6H^2O$ liquide ..... $+30^{Cal},9$

Mais on a dit plus haut que

$6H^2O$ liquide $+ C^4H^{10}Az^2$ solide dégage.... $+14^{Cal},3$

Donc, en définitive, la *chaleur de formation par les éléments* de la diéthylènediamine solide pure

$C^4 + H^{10} + Az^2 = C^4H^{10}Az^2$ cristallisée..... $+16^{Cal},6$

Sa *chaleur de combustion* sera dès lors $+705^{Cal},6$.

RELATIONS DE LA PIPÉRAZINE AVEC L'ÉTHYLÈNEDIAMINE

La chaleur de formation de la pipérazine est à peu près double de la chaleur de formation de l'éthylènediamine, car $C^2H^8Az^2$ a fourni plus haut : $+8,8$.

Cet excès mérite attention, au point de vue du mode de génération de la pipérazine et de sa constitution véritable, laquelle n'est peut-être pas exactement celle d'une diéthy-

lènediamine, c'est-à-dire d'un alcali secondaire, dérivé du glycol, alcool divalent, dont l'éthylènediamine représente l'alcali primaire. C'est ce qui va être examiné.

A première vue, et sans discuter de plus près leur constitution, les deux diamines diffèrent par une addition de $C^2 + H^2$, ou, ce qui revient au même, par une substitution de C^2H^4 à H^2, laquelle dégage dans le cas actuel

$$+ 7^{Cal},8;$$

la fonction générale des deux corps demeurant la même, quoique avec une certaine différence dans la valence du composé, comparée à celle de ses éléments. En effet, il semble que la diéthylènediamine, envisagée comme dérivée de C^2H^4, composé incomplet, par substitution à H^2 d'un corps saturé, $C^2H^8Az^2$, c'est-à-dire $C^2H^2(C^2H^8Az^2)$, devrait être apte à fixer encore H^2, comme son générateur.

Or le dégagement de $+ 7^{Cal},8$ par une addition de $C^2 + H^2$, à l'éthylènediamine, dans le cas précédent, contraste avec les valeurs thermiques observées, lors des additions de $C^2 + H^2$ à une molécule, dans les exemples suivants, où la fonction générale demeure la même, et en outre la variation de valence semblable dans le système.

Tels sont le changement du formène en propylène, tous deux gazeux :

$$CH^4 + C^2 + H^2 = C^3H^6 : \text{différence...} \quad -28^{Cal},3$$

le changement de la benzine en styrolène, tous deux liquides, changement qui représente une réaction réelle et même facile à effectuer :

$$C^6H^6 + C^2 + H^2 = C^8H^8 \ldots\ldots\ldots \quad -12^{Cal},0$$

le changement de l'alcool méthylique en alcool allylique, tous deux liquides :

$$CH^4O + C^2 + H^2 = C^3H^6O \ldots\ldots \quad -14^{Cal},5$$

le changement de l'aldéhyde éthylique en aldéhyde croto-

nique, tous deux liqu des :

$$C^2H^4O + C^2 + H^2 = C^4H^6O.... \quad -15^{Cal},2$$

de même l'aldéhyde benzoïque changé en cinnamique : $-13^{Cal},6$;

L'acide acétique, $C^2H^4O^2$, changé en acide crotonique, $C^4H^6O^2$, tous deux solides :

$$-14^{Cal},0; \text{ etc.}$$

Observons que tous ces calculs sont effectués ici depuis les éléments $C^2 + H^2$ et non depuis l'acétylène C^2H^2, lequel diffère de ses éléments par $-58^{Cal},1$.

Les fonctions carbure d'hydrogène, alcool, aldéhyde, acide, etc., demeurent d'ailleurs les mêmes, dans ces divers cas, comme dans celui des deux éthylènediamines. Dans les premiers cas également, l'introduction de $C^2 + H^2$ a pour effet, en théorie, de communiquer au composé nouveau 2 valences de plus que celles du corps primitif : le formène par exemple étant saturé et le propylène, qui en diffère par $C^2 + H^2$, étant apte à fixer H^2, Br^2, HCl, etc.

De même la benzine est saturée, au sens cyclique, le styrolène devenant apte à fixer H^2, Br^2, etc.

L'alcool méthylique est saturé, l'alcool allylique qui en diffère par $C^2 + H^2$ fixant H^2, Br^2, HCl, etc.

Or c'est là le point qui paraît constituer une différence pour la pipérazine.

En effet, l'introduction de l'azote modifie beaucoup les relations de saturation des éléments et, par suite, les relations thermochimiques. Dans le cas présent, le contraste entre la formation thermique de la pipérazine et la formation thermique des carbures et composés oxygénés précédents apparaît, d'après les faits et relations suivantes.

La transformation pyrogénée de l'éthylènediamine en diéthylènediamine

$$2C^2H^8Az^2 = C^4H^{10}Az^2 + 2AzH^3$$

dégagerait, les corps supposés pris à la température actuelle et l'ammoniaque gazeuse,

$$-17,6+(16,6+24,4=41,0)=+23^{Cal},4,$$

l'ammoniaque liquide, $+32^{Cal},3$.

On sait qu'en fait cette transformation s'accomplit aisément sous la forme des chlorhydrates,

$$2(C^2H^8Az^2,2HCl)=(C^4H^{10},2HCl)+2(AzH^3,HCl)$$

et cela en donnant lieu à un dégagement de $+26^{Cal},9$;

La chaleur de formation des chlorhydrates se compensant à peu près, d'après les déterminations que je vais exposer.

Un semblable dégagement thermique contraste avec les absorptions de chaleur, constatées d'ordinaire dans les décompositions pyrogénées simples, c'est-à-dire dans celles où il y a, comme ici, accroissement du nombre de molécules. La différence est due évidemment à la condensation du carbone, survenue lors de la transformation de l'éthylènediamine en pipérazine.

Cette condensation paraît donner lieu à une *saturation interne*, comparable à celle des corps cycliques et qui aurait pour résultat de faire disparaître le caractère incomplet du composé, c'est-à-dire son aptitude théorique à s'unir avec 2 atomes d'hydrogène. Elle équivaut, au point de vue thermochimique, à une combinaison véritable, accomplie avec dégagement de chaleur, ainsi que je l'ai établi par de nombreux exemples, empruntés à l'histoire des composés cycliques (1).

Or la pipérazine semble présenter un tel caractère : on peut l'induire tout d'abord de l'absence d'un hydrate stable, tel que $C^4H^{10}Az^2,H^2O$, comparable à l'hydrate d'éthylènediamine, absence constatée plus haut par mes

(1) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I, p. 504.

mesures thermiques sur les produits de distillation de l'hydrate commercial. Mais l'induction principale à cet égard résulte des transformations réciproques de la pyrazine $C^4H^4Az^2$, en pipérazine, et de la pipérazine en pyrazine, composé auquel on s'accorde à attribuer une formule cyclique véritable.

CHLORHYDRATES DE PIPÉRAZINE.

La pipérazine se combine avec 2 équivalents d'acide chlorhydrique, en formant un dichlorhydrate cristallisé. Mais la combinaison passe par deux phases successives, conformément à la loi des proportions multiples. C'est ce que montrent les déterminations thermiques exécutées sur les dissolutions. En effet, à l'état dissous, j'ai trouvé, vers 16°, avec une dissolution de l'hydrate cristallisé :

$C^4H^{10}Az^2$ étendu + HCl étendu	+10,36
$C^4H^{10}Az^2$ étendu + 2eHCl étendu.....	+ 7,05
Soit pour + 2HCl.....	+17,41

Avec la base anhydre, j'ai obtenu : + 10,5 et + 7,0.

Observons d'abord que ces valeurs sont plus petites que les données correspondantes, observées avec l'éthylènediamine (+12,52 et +11,0) : la pipérazine est donc une base plus faible.

En outre, la saturation de la seconde valence donne pour les deux bases une valeur moindre que celle de la première. Je reviendrai sur ce point.

La soude et la potasse déplacent à peu près entièrement la pipérazine dans son dichlorhydrate dissous. En fait j'ai observé, lors de l'action de 2NaOH dissoute : $+ 10^{Cal},0$; ce qui répond sensiblement à l'écart calculé : 27,4 — 10,0.

Le dichlorhydrate de pipérazine renferme, d'après les auteurs, une molécule d'eau. Le corps que j'ai préparé répondait, en effet, d'après son analyse (Cl trouvé en cen-

tièmes = 39,8), à la formule

$$C^4H^{10}Az^2, 2HCl.H^2O.$$

Sa dissolution à 16°, dans 60 fois son poids d'eau, a absorbé pour 1 molécule : $+6^{Cal},0$.

En desséchant ce composé à l'étuve, vers 110°, pendant plusieurs heures, il perd son eau, en même temps que le sel anhydre commence à se sublimer.

Au bout d'une heure et demie la perte était 6,98 centièmes; au bout de 4 heures, 13,76. Une molécule d'eau répondrait à 10,17. La perte de poids est donc supérieure à celle d'une molécule d'eau, H^2O.

Le chlorhydrate de pipérazine se volatilise d'ailleurs également en quantité sensible, pendant l'évaporation de ses dissolutions chauffées sur un bain-marie ; sans doute à l'état dissocié.

En tout cas, lorsqu'on chauffe le sel cristallisé dans une étuve, il reste un composé effleuri, répondant, d'après son analyse, à la formule

$C^4H^{10}Az^2, 2HCl$... Cl trouvé = 44,35 calculé = 44,65.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce composé anhydre dans l'eau à 16°. J'ai opéré sur $3^{gr},86$ et $3^{gr},40$ (1 partie de sel + 35 parties d'eau). D'après les mesures, on a pour une molécule du sel : $-4^{Cal},09$;

Ce qui fait pour la fixation de H^2O liquide sur le sel solide : $+1,91$; pour H^2O solide : $+0,3$.

On conclut de ces nombres la chaleur de formation du sel anhydre par l'acide gazeux et la base solide :

$$C^4H^{10}Az^2 + 2HCl = C^4H^{10}Az^2, 2HCl.... \quad +61^{Cal},4.$$

Pour 1 molécule d'acide chlorhydrique gazeux, cela fait la valeur moyenne

$$+30^{Cal},7$$

pour la base solide; ou

$$+ 30^{Cal},7 + \tfrac{1}{2}F$$

pour la base liquide, F étant sa chaleur de fusion.

La valeur thermique de cette formation peut être comparée à celle du chlorhydrate d'ammoniaque, soit

$$+ 38^{Cal},2$$

depuis une seule molécule de HCl et AzH^3 liquide. On voit qu'elle répond pour la pipérazine à un nombre sensiblement inférieur.

Il en est de même, si on la compare aux chlorhydrates de méthylamine, d'éthylamine, etc., équivalents.

Au contraire la chaleur de formation du chlorhydrate de pipérazine (rapportée à un seul équivalent de HCl) l'emporte sur la chaleur de formation des sels d'alcalis plus faibles, tels que l'aniline, dont le chlorhydrate répond à $+ 27^{Cal},4$.

J'ai montré plus haut l'importance de ces données pour rendre compte de la formation pyrogénée de la pipérazine, au moyen de l'éthylènediamine, et pour en discuter le caractère cyclique.

IIIe PARTIE. — Sur quelques caractères des diamines, tirés de leur neutralisation.

Dans le cours de mes études, j'ai eu occasion de constater certains caractères tirés de la neutralisation des éthylènediamines, soit par voie thermochimique, soit par voie alcalimétrique en présence des colorants; caractères qui peuvent être employés tant pour distinguer une polyamine d'une monamine, que pour déterminer, dans une dissolution, la proportion de la polyamine et même la dose d'acide fort, qui lui serait déjà combinée sans la saturer entièrement.

Commençons par établir comment ces diverses données

peuvent être obtenues en partant des mesures thermochimiques.

La chaleur dégagée pendant la neutralisation d'un acide fort monovalent par les monoamines proprement dites, telles que l'éthylamine, l'aniline, la pipéridine, la pyridine dissoutes, est à peu près *proportionnelle à la dose progressive de cet acide*. Tel est l'acide chlorhydrique étendu, que l'on fait réagir depuis une quantité d'acide très petite jusqu'à une quantité équivalente sur une dissolution étendue renfermant une molécule de la base. Les variations observées pendant les additions successives d'une même fraction d'acide, quoique sensibles dans des mesures très précises et susceptibles d'accuser l'état de dissociation partielle des sels des bases faibles, sont cependant assez restreintes pour laisser apparaître une proportionnalité approximative.

Il en est autrement des diamines et des bases polyvalentes étudiées jusqu'ici. D'après les expériences de MM. Colson et Darzens, Vignon et les miennes propres, les valences successives répondent à des chaleurs de neutralisation très inégales. Ces bases se rapprochent à cet égard de l'acide phosphorique et des acides oxybenzoïques et analogues. On ne connaît même aucune base polyvalente dont les valences successives soient à peu près égales, comme le sont, au contraire, celles des acides bibasiques ou tribasiques à fonction simple (oxalique, succinique, aconitique, mellitique, etc.). On pourrait même douter *a priori* que cette égalité approximative soit réalisable dans le cas des bases polyvalentes.

Sans m'étendre autrement sur ce sujet, je me bornerai à observer que l'on peut profiter de ce caractère pour déterminer le poids moléculaire d'une base, susceptible d'être représentée par deux formules multiples l'une de l'autre. J'ai rappelé, par exemple, que la diéthylènediamine, $C^4H^{10}Az^2$, avait été d'abord représentée par une

formule à coefficients moitié moindres, C^2H^3Az. Or son poids moléculaire réel aurait pu être déterminé, dans les dissolutions et indépendamment de toute autre réaction, si l'on avait connu à cette époque les méthodes thermochimiques, je veux dire l'action thermique progressive de l'acide chlorhydrique.

Le fait de l'existence de deux valences successives et inégales peut être constaté d'ailleurs aisément, même si l'on ne connaît ni la formule d'un alcali, ni le poids de ce corps contenu dans une dissolution. C'est donc un caractère précieux pour résoudre les problèmes de polyvalence.

Réciproquement, étant connues les chaleurs dégagées par la réaction successive de 2 équivalents d'acide chlorhydrique sur une diamine déterminée, on pourrait déterminer le poids inconnu de cette base renfermé dans une liqueur, si elle était entièrement libre.

On pourrait aussi, dans le cas où le poids total de la base dissoute serait connu, mais en partie combiné avec une dose insuffisante d'acide chlorhydrique, déterminer, d'après la différence thermique, le poids de cet acide déjà contenu dans la liqueur.

Enfin, on pourrait même, — en principe du moins, car l'expérience est fort délicate, — déduire à la fois le poids total de la base et le poids de l'acide déjà combiné (supposé en dose inférieure à celle de la neutralisation), à l'aide de deux mesures thermiques, effectuées avec deux proportions successives d'acide additionnel.

Telle est l'étendue des résultats fournis par la méthode thermochimique pour un corps polyvalent, acide ou base, dont les valences sont inégales. Ce ne sont pas là d'ailleurs de simples conceptions; car j'ai eu occasion d'employer ces méthodes dans l'étude de la distillation de la diéthylènediamine.

Je me propose maintenant de montrer que les mêmes problèmes peuvent être résolus d'une façon plus prompte,

plus facile et, dans la plupart des cas, susceptible d'une précision plus grande, par l'emploi de carbures colorants usités en alcalimétrie, tels que le méthylorange et la phtaléine. Ils peuvent l'être, en neutralisant directement la base dissoute par un acide fort; ou bien, en sens inverse, en ajoutant à la dissolution un excès connu d'un tel acide et en revenant à la neutralité par la potasse. En employant deux colorants, on peut tirer de chacune de ces épreuves trois déterminations numériques du poids de la diamine, c'est-à-dire plusieurs contrôles de ce poids.

La méthode repose au fond sur les mêmes principes que ceux employés dans l'étude des acides à valences multiples et inégales; mais il n'est pas à ma connaissance qu'on l'ait appliquée aux polyamines.

Pour bien faire comprendre cette méthode, il paraît utile de rappeler d'abord que le méthylorange fournit, en présence d'un acide fort, une liqueur rose, qui vire au jaune lorsque la liqueur devient alcaline, par suite de l'addition d'une liqueur titrée de potasse. Au contraire, le virage a lieu du jaune au rose, dans une liqueur alcaline additionnée d'acide chlorhydrique.

Les propriétés du méthylorange sont comparables à celles du bichromate de potasse, qui joue exactement le même rôle, ainsi que je l'ai démontré par mes études spéciales, en donnant la théorie thermochimique des phénomènes.

Les acides faibles ne font pas virer.

La phtaléine, au contraire, demeure incolore dans une liqueur acide, même avec les acides faibles; elle se colore en rose, au moment où l'on atteint la limite de neutralisation par l'addition progressive d'une liqueur de potasse titrée. Inversement, la liqueur rose, obtenue en présence d'un alcali, se décolore à la limite de neutralisation par un acide même faible.

Le regretté Joly a montré qu'en comparant les résultats

observés avec le méthylorange et la phtaléine on peut, soit établir l'existence de deux basicités inégales d'un même acide, et le doser ainsi, s'il est isolé; soit doser un mélange d'un acide fort et d'un acide faible, chacun à fonction unique; soit doser un mélange d'un acide fort, à fonction unique, avec un acide à double fonction d'acide fort et d'acide faible.

Ce sont ces réactions bien connues qui sont susceptibles d'être appliquées à la reconnaissance et au dosage des polyamines, dans des conditions convenables qui vont être définies, ainsi qu'il résulte des faits que j'ai observés sur l'éthylènediamine et sur la pipérazine.

Indiquons d'abord les résultats généraux des observations.

Titrage alcalimétrique de l'éthylènediamine.

I. *Par l'acide :* 1° On prend une dissolution chlorhydrique ($HCl = 2^{lit}$), on la verse goutte à goutte dans 10^{cc} d'une dissolution renfermant la base, teintée par la phtaléine rose, jusqu'à décoloration (laquelle est progressive vers la limite). Dans un essai déterminé, il a fallu 53^{div} d'acide;

2° Même opération, avec une dissolution teintée en jaune clair par le méthylorange, jusqu'à apparition de la teinte rose, virage plus net que le précédent. Avec la même liqueur que ci-dessus, il a fallu 99^{div} d'acide, c'est-à-dire sensiblement le double; la base se comporte, avec un tel colorant, comme diamile.

II. *Par la potasse :* 1° On prend 10^{cc} d'une dissolution renfermant la base organique, en dose approximativement connue; on y verse d'un coup une dose d'acide chlorhydrique supérieure à 2 équivalents par molécule de base : dose d'acide équivalente à $22^{cc},75$ (méthylorange), ou $22^{cc},8$ (phtaléine) d'après des essais antérieurs.

Dans la liqueur qui renferme la base organique et qui

a été ainsi acidulée, on ajoute de la phtaléine (incolore), puis on verse goutte à goutte une solution titrée de potasse, jusqu'à apparition de la couleur rose (plus nette que la précédente, quoique encore un peu progressive) : soit $17^{cc},25$, c'est-à-dire que la base représente dans cette liqueur : $22,8 - 17,25 = 5^{cc},55$;

2° On opère avec la même solution rendue acide, mais additionnée de méthylorange rose; on y verse la potasse goutte à goutte jusqu'à virage jaune clair, qui est net; ceci a exigé $11^{cc},6$.

La base représente dès lors $22,75 - 11,6 = 11^{div},15$, c'est-à-dire sensiblement le double du résultat précédent.

Les deux résultats, soit par l'acide, soit par la potasse, fournissent donc des résultats sensiblement concordants.

Je les ai contrôlés, en recherchant si l'emploi du méthylorange peut être remplacé, au moins approximativement, par celui du *bichromate de potasse,* conformément à mes anciennes expériences relatives au dosage des acides (1).

A cet effet, on a pris 10^{cc} d'une dissolution de la base organique, on y a versé 20^{cc} d'acide chlorhydrique titré, c'est-à-dire un excès, puis deux gouttes de bichromate de potasse rouge, et l'on a ajouté de la potasse titrée jusqu'à virage au jaune : ce qui a exigé $12^{cc},6$.

Le titrage direct par la potasse de l'acide chlorhydrique employé au moyen du bichromate ayant exigé $23^{cc},5$, le titre de la base organique est dès lors $23,5 - 12,6 = 10^{cc},9$; ce qui répond sensiblement au chiffre observé avec le méthylorange.

Il en résulte que la théorie de l'action exercée sur ce dernier dans le cas des diamines est la même que celle que j'ai développée pour le titrage des acides de force inégale; les principes et la pratique de ces dosages étant ainsi fixés.

---

(1) *Thermochimie : Lois numériques,* t. I, p. 356.

Voici maintenant quelques données plus précises. J'ai opéré sur un poids connu d'hydrate liquide, $C^2H^8Az^2.H^2O$, et mis en œuvre 20^{cc} de l'acide chlorhydrique, titrant, comme il a été dit, $22^{cc},75$ avec le méthylorange, $22^{cc},8$ avec la potasse.

On a pris 10^{cc} d'une solution, renfermant $0^{gr},187$ d'hydrate d'éthylènediamine.

On les a mêlés avec 20^{cc} de l'acide précédent et l'on est revenu à la neutralité avec la potasse. Les résultats numériques ont été donnés plus haut; l'un des colorants répondant à une quantité de potasse double de l'autre, et permettant de calculer le poids de la base.

En outre la différence entre les deux titres, soit : $11,15 - 5,55 = 5,6$, est directement proportionnelle au poids de la pipérazine et permet de la calculer, d'après une valeur où les erreurs dues à l'inégalité de valeur des deux dosages se compensent : ce qui m'a engagé à faire entrer cette valeur comme troisième donnée dans le calcul des moyennes. Elle constitue d'ailleurs une détermination directe du poids de la base, dans les cas où une partie de cette base a été déjà en partie combinée avec un acide fort. Dès lors nous pouvons calculer le poids de l'éthylènediamine de trois manières différentes :

	gr		
D'après le méthylorange...	0,179	Moyenne...	0,181
D'après la phtaléine.....	0,178		
D'après leur différence.....	0,186		
Valeur réelle.....	0,187		

Ces chiffres, reproduits sans aucune correction, donnent une idée de la méthode et de son degré de précision. Ils montrent en même temps très nettement la caractéristique d'une diamine, à l'aide des colorants.

Soit maintenant la diéthylènediamine. En opérant sur une dissolution titrée de cette base (hydrate), additionnée avec un excès connu d'acide chlorhydrique, et en revenant

à la neutralité par la potasse, on a obtenu par voie de différence, comme plus haut :

Méthylorange	$60^{cc},8$
Phtaléine	$29^{cc},4$

Le premier titre est sensiblement double du second. La différence de ces valeurs, soit 31,1, est proportionnelle au poids de la base. On calcule d'ailleurs les poids suivants :

	gr		
D'après le méthylorange	1,77	Moyenne	$1^{gr},77$
D'après la phtaléine	1,72		
D'après la différence	1,81		
Valeur réelle	1,766		

Sur un poids d'hydrate renfermant $0^{gr},483$ de base anhydre, l'essai suivant a été fait au moyen de l'acide sulfurique :

Le méthylorange	$9^{cc},2$
La phtaléine	$4^{cc},5$
Le tournesol (par un virage spécial, délicat à saisir)	$9^{cc},1$
D'après le méthylorange, le poids de la base anhydre calculé était	$0^{gr},480$

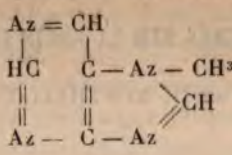
Une autre expérience, faite avec un poids connu de la base anhydre préalablement isolée et l'acide chlorhydrique :

	gr		
D'après le méthylorange	1,55	Moyenne	$1^{gr},55$
D'après la phtaléine	1,49		
D'après la différence	1,62		
Valeur réelle	1,59		

Les virages sont un peu moins sensibles avec la pipérazine qu'avec l'éthylènediamine ; ce qui semble tenir aux valeurs moindres des chaleurs de neutralisation.

Il me paraît probable, d'ailleurs, que les diamines jouissant de deux chaleurs de neutralisation, toutes deux notamment plus faibles que les précédentes, ne manifesteront

7-Méthylpurine : $C^6H^6Az^4 = 134$.



Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	53,88	53,7
H.....	4,46	4,5
Az.....	41,65	41,8
	99,99	»

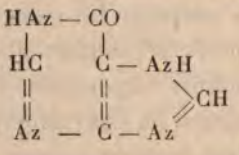
Ce corps est d'une pureté remarquable, de même que tous ceux que m'a adressés M. Fisher.

Trois combustions dans la bombe ont été faites sans difficulté sur des poids de 0,9709; 1,1827; 1,0397.

D'où résultent pour 1 gramme : $6122^{cal},5$; $6133^{cal},6$; $6122^{cal},1$.

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire : à volume constant.....	820,88
Chaleur de combustion moléculaire : à pression constante.....	820,60
Chaleur de formation par les éléments (cristallisée).....	— 47,74

Hypoxanthine ou 6-oxypurine : $C^5H^4Az^4O = 136$.



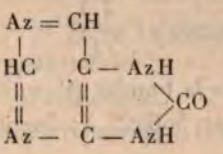
Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	44,0	44,1
H.....	3,0	2,94
Az (chaux sodée)..	41,3	41,3

Combustions dans la bombe $1^{gr},0693$ et $1^{gr},0427$.
Soit pour 1 gramme : $4282^{cal},5$; $4299^{cal},6$.

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire : à volume constant	583,57
Chaleur de combustion moléculaire : à pression constante	582,69
Chaleur de formation par les éléments (cristallisée)	+ 26,86

8-Oxypurine = 136.



Analyse.

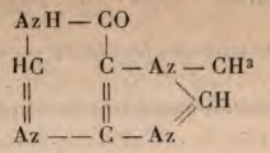
	Trouvé.	Calculé.
C	43,8	44,1
H	2,98	2,94
Az (chaux sodée)	41,4	41,3

Combustions dans la bombe $0^{gr},9015$; $1^{gr},0616$; $1^{gr},0093$.
Soit pour 1 gramme : $4355^{cal},6$; $4345^{cal},1$; $4368^{cal},7$.

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire : à volume constant	592,47
Chaleur de combustion moléculaire : à pression constante	591,59
Chaleur de formation par les éléments (cristallisée)	+ 17,96

Les deux oxypurines isomères ont donc des chaleurs de formation différant de $+8^{Cal},9$; ce qui répond à la difficulté de leur constitution. Mais pour approfondir et généraliser cette relation, il faudrait pouvoir comparer d'autres dérivés uriques (ou puriques), présentant la même différence.

7-Méthylhypoxanthine : $C^6H^6Az^4O = 150$.



Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	47,8	48,0
H.....	4,3	4,0
Az (chaux sodée).	37,35	37,33

Combustions dans la bombe $1^{gr},0132$; $1^{gr},1213$.
Soit pour 1 gramme : $5062^{cal},3$; $5072^{cal},2$.

	Cal
Chaleur de combustion moléculaire : à volume constant.....	760,08
Chaleur de combustion moléculaire : à pression constante.....	759,49
Chaleur de formation par les éléments (cristallisée).....	+ 13,37

Oxydation.

Les chiffres précédents conduisent à quelques rapprochements intéressants :

L'acide urique ou trioxypurine étant.....	$C^5H^4Az^4O^3$
La xanthine ou dioxypurine.....	$C^5H^4Az^4O^2$
L'hypoxanthine ou monoxypurine.....	$C^5H^4Az^4O$
Et la purine.....	C^5H^4Az

Le changement de la xanthine en acide urique par addition d'un atome d'oxygène dégage

$$+ 51^{Cal},4.$$

Le changement de l'hypoxanthine (6-oxypurine) en xanthine par addition d'un atome d'oxygène : $+ 69^{Cal},8$.

D'après ce chiffre, nous pourrions calculer la chaleur

de formation par les éléments de la purine elle-même, soit :

$$-44^{Cal}.$$

C'est une première indication, sous toutes réserves d'ailleurs. On en donnera une autre évaluation plus loin.

Dans tous les cas, il y aurait décroissance dans la chaleur dégagée par les atomes d'oxygène successivement combinés, ce qui est conforme à une relation fort générale dans l'étude des combinaisons formées en proportions multiples (¹). Pour l'indol, par exemple, le premier atome d'oxygène dégage $+71^{Cal},6$ (valeur voisine de $+69^{Cal},8$ observée pour l'hypoxanthine), et le deuxième atome d'oxygène, $+35^{Cal},1$ seulement.

En ce qui touche la série urique, il convient de rappeler que les termes de cette série peuvent être, en général, regardés comme des diuréides, dérivés de deux molécules d'urée associées avec un acide oxygéné dérivé de l'acide lactique (lactide, acide acrylique, acides oxylactique et oxylacrylique, et isomères). La purine elle-même répondrait à un nitrile diuréique de l'acide acrylique (ou du lactide),

$$2\,CH^4Az^2O + C^3H^4O^2 - 4\,H^2O.$$

Ceci posé, il serait intéressant de comparer, d'une part, les chaleurs dégagées par la fixation elle-même de l'oxygène sur l'acide lactique (ou acrylique) et, d'autre part, sur la purine. On voit que la comparaison mettra en évidence les différences résultant de l'inégalité bien connue et considérable des quantités de chaleur si différentes, qui répondent à la formation des amides, imides et nitriles par déshydratation. Elle pourra dès lors jeter beaucoup de lumière sur la constitution amidée, imidée, ou nitrilée, des corps de la série purique.

(¹) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. I.

Méthylation.

Les résultats fournis par l'étude de la chaleur mise en jeu dans la méthylation des composés puriques et uriques sont très dignes d'intérêt. Soient d'abord l'hypoxanthine (6-oxypurine) et la 7-méthylpoxanthine (7-méthyl 6-oxypurine); la chaleur de formation de ce dernier composé, $C^6H^6Az^4O$, a été trouvée égale à $+ 13,37$; celle de l'hypoxanthine, $C^5H^4Az^4O$, étant $+ 26,86$.

D'où il résulte que la combinaison des éléments, $C + H^2$, avec le dernier corps, ou, ce qui revient au même, la substitution de CH^3 à H, a absorbé

$$-13^{Cal},5;$$

au lieu de dégager, comme dans les corps homologues proprement dits,

$$+ 5 \text{ à } 6^{Cal} \text{ environ.}$$

Par suite la différence des chaleurs de combustion entre l'hypoxanthine et son dérivé méthylé devient

$$759,5 - 582,7 = 176^{Cal},8;$$

valeur fort supérieure à la différence normale 157 entre homologues.

Ceci confirme la relation signalée par M. Matignon, il y a quelques années, pour le cas où le méthyle est lié directement à l'azote : ce qui est précisément le cas de la méthyloxypurine envisagée. L'écart serait moindre pour la 8-méthyloxypurine, étant de $-4,6$ pour la substitution, et de $167,9$ pour les chaleurs de combustion; mais dans ce cas, les corps comparés ne dérivent pas d'une même constitution chimique.

La substitution méthylée portant sur l'hydrogène lié à l'azote donne donc lieu à un *accroissement d'énergie du système*. Cette observation s'applique également à deux et

même trois méthylations reposant sur des liaisons de cet ordre.

En effet, j'ai déjà fait observer ailleurs (¹) que la chaleur de formation de la xanthine, $C^5H^4Az^4O^2$, étant

$$+ 96^{Cal},5,$$

celle de la diméthylxanthine (théobromine : 3,7),

$$C^6H^6Az^4O^2,$$

a été trouvée

$$+ 90^{Cal},10,$$

et celle de la triméthylxanthine (caféine : 1, 3, 7), $C^7H^8Az^4O^2$, à

$$+ 80^{Cal},7.$$

Il y a donc *accroissement d'énergie continu dans ces méthylations successives,* portant sur un noyau azoté fondamental dérivé de l'ammoniaque. C'est là une remarque qui pourra servir à contrôler plus d'une formule de constitution et qui est susceptible de jouer quelque rôle dans les recherches relatives à la chaleur animale.

Je reviens maintenant à la chaleur de formation de la purine. Le chiffre $-13^{Cal},5$ a été observé pour la différence entre la méthylhypoxanthine et l'hypoxanthine. Si l'on suppose ce chiffre applicable à la différence entre la méthylpurine (étudiée plus haut) et la purine, on peut calculer la chaleur de formation de la purine par les éléments, soit $-47,7$ (méthylpurine) $-13,5 = -34^{Cal},2$. L'étude des phénomènes d'oxydation a fourni, en vertu d'analogies du même ordre :

$$-44^{Cal}.$$

La moyenne -39^{Cal} ne doit pas être fort éloignée de la réalité.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XVII, p. 442.

En tous cas, la formation par les éléments de la purine peut être regardée comme fortement endothermique. Une telle conclusion est conforme à l'étude générale des nitriles, laquelle fournit, d'après mes recherches, des chaleurs de formation de nitriles très inférieures à la somme des chaleurs de formation de l'acide et de la base générateurs, diminuées de la chaleur de formation de l'eau éliminée. Tel serait aussi le cas de la purine, en faisant le calcul d'après la formule de la p. 193, qui l'envisage comme un nitrile de la série lactique.

Ce calcul, comparé à la chaleur de formation -39^{Cal}, indique une différence considérable, une portion notable de la chaleur de formation de l'eau éliminée demeurant emmagasinée dans la purine.

C'est là une circonstance très générale dans la formation des nitriles, et très importante; car il en résulte une réserve d'énergie qui communique au composé résultant cette aptitude à entrer en combinaison directe, cette plasticité et facilité de transformations multiples, qui caractérisent les composés endothermiques, tels que l'acétylène, l'acide cyanhydrique, le cyanamide, le cyanogène et la purine. Tous ces composés sont assimilables à de véritables radicaux par leur caractère de corps incomplets et la variété de leurs réactions. De là le double point de vue sous lequel on peut les envisager, suivant que l'on tient compte de la formation analytique, c'est-à-dire par voie de certains dédoublements qui accumulent dans les résidus une énergie dérivée d'une façon exceptionnelle de celles des générateurs; ou bien que l'on s'attache à leurs réactions synthétiques, en envisageant directement ces résidus, avec leurs réserves d'énergie propres, comme des radicaux ou noyaux fondamentaux. La Thermochimie apporte ici des notions essentielles à l'étude de la constitution des corps et des séries elles-mêmes.

RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE DES DÉRIVÉS SULFOCYANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Les acides organiques qui dérivent de la double fonction acide et alcoolique sont susceptibles de fournir eux-mêmes deux séries de dérivés, dont certains isomères. Par exemple, les acides à 3 atomes d'oxygène, $C^nH^{2p}O^3$, peuvent s'unir à d'autres composés, en perdant leur oxygène à l'état d'eau par phases successives. Unis avec une molécule d'ammoniaque en particulier, ils engendrent d'une part, en vertu de la fonction acide, un amide normal, avec élimination d'un atome d'oxygène, et un premier nitrile, avec élimination de 2 atomes d'oxygène; le tout à la façon des acides à fonction simple $C^nH^{2p}O^2$. Ce nitrile conserve, en partie du moins, la fonction alcoolique.

D'autre part, en vertu de la fonction alcoolique, ces mêmes acides engendrent, d'abord un acide-alcali, avec perte d'un atome d'oxygène sous forme d'eau; puis l'anhydride interne (lactone) de cet acide avec perte d'un second atome d'oxygène : les corps résultants conservent, en partie du moins, la fonction acide.

L'élimination du troisième atome d'oxygène ramène les deux séries de dérivés à un état identique, celui d'un dernier nitrile exempt d'oxygène.

Cette théorie trouve, en principe, son application la plus simple dans l'étude des dérivés de l'acide carbonique sulfuré, CM^2S^2.

En particulier, on admet qu'il doit exister deux types isomères, dérivés de l'union de l'acide sulfocarbonique et de l'ammoniaque, avec perte de deux atomes de soufre, sous la forme de $2H^2S$, équivalente à $2H^2O$,

$$CH^2S^3 + AzH^3 - 2H^2S = CHAzS;$$

ce sont les acides cyanique et isocyanique sulfurés, dont on connaît les éthers, c'est-à-dire les dérivés des radicaux alcooliques R,

$$CNRS \quad ou \quad Az \equiv C - S - R,$$

éthers proprement dits d'un acide amidé, et

$$CSNR \quad ou \quad S = C = Az - R,$$

imides d'un acide éthéré.

Les derniers sont des isosulfocyanures. On les a appelés aussi du nom générique de *senfoel* (essence de moutarde), parce que cette essence naturelle est constituée en grande partie par l'isosulfocyanure d'allyle.

Enfin, on a observé que les éthers sulfocyaniques normaux se transforment aisément, et même spontanément, en leurs isomères.

Il m'a paru de quelque intérêt de faire l'étude thermochimique de cette isomérie remarquable.

I. — Sulfocyanure de méthyle : $C^2H^3AzS = 73$.

Fourni par Kahlbaum. Rectifié de nouveau à point fixe : 130° ($H = 0^m,770$). Liquide.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	32,5	32,8
H.....	4,36	4,1
S (1).....	43,87	43,83

Chaleur de combustion pour les poids suivants : $1^{gr},1812$; $1^{gr},2211$; $1^{gr},3104$.

Rapportée à 1^{gr}.... $6196^{cal},8$; $6197^{cal},6$; $6185^{cal},5$.

(1) Dosé après combustion calorimétrique, dans la bombe même : 44,3, 43,65, 43,74; moyenne 43,87.

Chaleur de combustion pour le poids moléculaire
à volume constant..... $+452^{Cal},1$
Chaleur de combustion pour le poids moléculaire
à pression constante..... $+453^{Cal},1$

Je rappellerai que dans le procédé de combustion de la bombe calorimétrique tel que je le pratique (*Traité pratique de calorimétrie chimique*) le soufre ne se dégage pas à l'état d'acide sulfureux, comme dans les combustions à l'air libre, mais qu'il est ramené à l'état de l'acide sulfurique, SO^4H^2, étendu

$$C^2H^3AzS + 4\tfrac{1}{4}O^2 + H^2O = 2CO^2 + 1\tfrac{1}{2}H^2O + Az + SO^4H^2 \text{ étendu.}$$

Chaleur de formation par les éléments..... $-19^{Cal},9$

Nous avons observé dans la combustion de ce composé il se forme une dose exceptionnelle d'acide azotique, AzO^3H, telle que $0^{gr},118$ et $0^{gr},126$; dose triple ou quadruple de la dose formée dans les combustions de la plupart des composés organiques, aux dépens tant de l'azote du composé que de l'azote libre que l'oxygène composé renferme toujours. Cette dose exceptionnelle s'élève, on le voit, jusqu'au dixième du poids du corps combustible. Elle varie d'ailleurs avec le poids de l'éther sulfocyanique brûlé et elle diminue en même temps que ce poids.

Rappelons que, d'après les mesures de M. Joannis, la formation de l'acide cyanique sulfuré dissous, par les éléments, absorbe $-18^{Cal},5$; l'acide pur répondrait à une valeur numérique : $-18,5 + S$, étant sa chaleur de dissolution, sans doute positive.

On voit dès lors que la substitution de CH^3 à H *absorbe* ici de la chaleur, comme dans les autres cas où l'azote est lié au carbone.

II. — Isosulfocyanure de méthyle = 73.

Cristallisé, fusible à + 35°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	32,9	32,9
H.....	4,2	4,1
S (1).....	43,8	43,87

Chaleur de combustion pour des poids égaux à 1,2478; 0,9598; 0,4814, ce dernier avec addition de 0,2589 de camphre. Cela fait en moyenne pour 1gr.....	6053Cal,6	6045,4	6061,1
Pour le poids moléculaire, à volume constant.....	+441Cal,6		
Pour le poids moléculaire, à pression constante.....	+442Cal,6		
Formation par les éléments.....	— 9Cal,4 (état solide)		

Ainsi la transformation du sulfocyanure normal en isosulfocyanure dégage

$$+10^{Cal},5.$$

Pour rendre les résultats comparables, en les rapportant au même état physique. Il faudrait en déduire la chaleur de solidification de l'iso, soit $+2^{Cal}$ environ, ce qui ramène la transformation vers

$$+8,0 \text{ a } 9,0.$$

Le signe de cette quantité concorde avec le sens de facilité de la transformation chimique réciproque des isomères.

III. — Sulfocyanure d'éthyle : $C^3H^5AzS = 87$.

Le produit fourni sous ce nom par Kahlbaum était impur, par exception, et mélangé avec un composé plus

(1) Dosé dans la bombe : 43,65; 43,90; 43,87. Moyenne 43,80.

riche en soufre et plus pauvre en azote, dont il m'a été impossible de le séparer. Après plusieurs rectifications à point fixe (145°), le produit contenait 2 centièmes de soufre en plus, et 2 centièmes d'azote en moins.

C	41,0
H	6,1
S	38,6
Az	14,2

On voit que le dosage du carbone et de l'hydrogène est insuffisant pour établir la pureté du composé.

Il a été rectifié de nouveau à une basse pression (37^{mm}) et à basse température (56°), sans que sa composition ait été modifiée.

C	41,2
H	6,2
S	38,5

Il renfermait sans doute quelque éther sulfocarbonique, de point d'ébullition identique, ou presque identique.

C'est pourquoi nous avons dû préparer nous-même le sulfocyanure d'éthyle, en distillant un mélange de sulfovinate de potassium et de sulfocyanure de potassium, à la plus basse température possible, par le procédé de Cahours.

On a ensuite décanté l'eau, séché le produit sur du chlorure de calcium fondu, puis on l'a rectifié à point fixe, à 143°. Liquide.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	41,2	41,37
H	5,8	5,7
Az	16,2	16,1
S	36,8 (1) / 36,7 (2)	36,8

(1) Par le carbonate de soude et l'oxygène.

(2) Dans la bombe : 36,70; 36,74.

Chaleur de combustion. Poids brûlés : $0^{gr},6151$; $0,5883$, ce qui fait pour 1^{gr} ..... { $7037^{cal},6$ / $7043^{cal},6$
Moyenne ..... $7040^{cal},1$
Pour le poids moléculaire, à volume constant.. $+612^{Cal},5$
» à pression constante. $+613^{Cal},8$
Formation par les éléments ..... $-17,25$ (liq.)

Il y a un excès de $+2^{Cal},7$ par rapport au dérivé méthylé ; excès dont l'existence est conforme aux analogies.

IV. — Isosulfocyanure d'éthyle = 87.

Distillé à point fixe : 131°,5-132° ($0^{m},765$).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	41,2	41,36
H	5,8	5,7
S (1)	36,8	36,8

Chaleur de combustion. Poids brûlés : 1,2790; $0,6666$; soit pour 1^{gr} ..... { $6934^{cal},5$ / $6922^{cal},8$
Pour le poids moléculaire, à volume constant.. $+602^{Cal},8$
» à pression constante. $+604^{Cal},1$
Formation par les éléments ..... $-7^{Cal},6$ (liq.)

La transformation du composé éthylique normal en iso dégage

$$+9^{Cal},0;$$

ce qui concorde avec le résultat observé pour les éthers méthyliques. La relation tant chimique que thermochimique peut donc être regardée comme générale.

(1) Dans la bombe : 36,8 et 36,9.

V. — Isosulfocyanure de phényle
$C^7H^5SAz = 135$.

Rectifié a point fixe : 221°,5 (therm. non corrigé).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	62,2	62,2
H.....	3,9	3,7
S (1).....	23,65	23,7

Chaleur de combustion. Poids brûlés : 1,0210,	$7539^{cal},3$
0,9728 ; soit pour 1^{gr}.....	$7556^{cal},8$
Pour le poids moléculaire, à volume constant..	$+1019^{Cal},0$
» à pression constante.	$+1020^{Cal},8$
Formation par les éléments.....	$-46,5$ (liq.)

Entre le dérivé éthylé et le dérivé phénylé, de *même* fonction, la différence est -39^{Cal}.

Or, entre les alcools propylique et benzylique, la différence est

$$70,8 - 78,6 = -37,8,$$

ce qui concorde suffisamment.

Quant au sulfocyanure de phényle normal, on sait qu'il se change de lui-même et rapidement en iso ; ce qui ne m'a pas permis de l'étudier.

VI. — Isosulfocyanure d'allyle : $C^4H^5AzS = 99$
(Essence de moutarde proprement dite.)

Rectifié à point fixe : 151°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	48,5	48,5
H.....	5,25	5,05
S (2).....	32,24	32,32

(1) Dans la bombe : 28,5 ; 23,8.
(2) Bombe : 32,27 ; 32,80.

Chaleur de combustion. Poids brûlés : 0,9345, 0,9773; soit pour 1^{gr}	$\left\{\begin{array}{l}7376^{cal},1\\7395^{cal},1\end{array}\right.$
Pour le poids moléculaire, à volume constant..	$+731^{Cal},2$
» à pression constante.	$+732^{Cal},6$
Formation par les éléments	$-41^{Cal},6$

Le sulfocyanure normal n'a pas été examiné, à cause de sa transformation en isomère.

J'ai cru devoir joindre à l'étude de l'isosulfocyanure d'allyle celle de son dérivé ammoniacal, ou *urée allylsulfurée*.

VII. — THIOSINAMINE : $C^4H^8Az^2S = 116$.

Cristallisée. Ne perd pas de son poids dans le vide. Trace de cendres (0,26 pour 100) qui ont été déduites.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C	41,1	41,3
H	7,05	6,9
S (1)	27,0	27,0

Chaleur de combustion. Poids brûlés : 1,0565 et 1,2375; soit pour 1^{gr}	$\left\{\begin{array}{l}6817^{cal},4\\6809^{cal},8\end{array}\right.$
Pour le poids moléculaire, à volume constant..	$+790^{Cal},4$
» à pression constante.	$+781^{Cal},8$
Formation par les éléments	$-6^{Cal},48$

D'où il suit que la réaction génératrice

$$C^4H^5AzS\ \text{liq.} + AzH^3\ \text{liq.} = C^4H^8Az^2S\ \text{solide, dégage} + 18^{Cal},7$$
$$-41,8 + 16,6 \qquad\qquad 6,5$$

(nombre dont il faudrait déduire la chaleur de fusion F, pour rendre les états comparables).

Ce dégagement de chaleur est fort voisin de celui qui répond à la transformation de l'acide cyanique dissous et de l'ammoniaque dissoute en urée dissoute, soit la somme

(1) Bombe

de deux effets : neutralisation et changement isomérique :

$$+10,9 + 8,3 = +19,2.$$

(*Thermochimie : Données numériques*, t. II, p. 172.)

RECHERCHES SUR L'OXYDATION EN LIQUEUR ALCALINE DES SELS DE COBALT ET DE CÉRIUM;

PAR M. ANDRÉ JOB.

L'exemple des sels de fer montre bien quelles modifications profondes se produisent au sein d'une solution métallique quand elle fixe de l'oxygène. La transformation des sels ferreux en sels ferriques est bien connue parce qu'elle se réalise facilement; mais pour d'autres métaux les transformations analogues sont encore à étudier. C'est ce que j'ai entrepris en abordant le présent travail.

Dès le début d'une pareille étude, on reconnaît que les caractères de l'oxydation dépendent beaucoup du *degré d'alcalinité* de la liqueur qu'on étudie. J'ai choisi comme milieux alcalins les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium parce qu'elles dissolvent un grand nombre de sels métalliques, et j'ai étudié en particulier deux métaux entre lesquels on verra s'établir à cet égard plus d'un rapprochement, le cobalt et le cérium.

La principale difficulté que j'ai rencontrée consistait dans les analyses. Aucune des méthodes connues ne permettait de déterminer aisément et avec quelque certitude la quantité d'oxygène disponible au sein d'une solution de carbonate alcalin. Aussi ai-je dû imaginer une méthode nouvelle. Je la décrirai d'abord, et avec détails, car elle me paraît s'étendre, par la généralité de ses applications, au delà du problème particulier qu'elle m'a servi à résoudre.

PREMIÈRE PARTIE.

ANALYSE PAR RÉDUCTION EN LIQUEUR ALCALINE.

I. *Généralités. Principes de la Méthode.* — On connaît le principe de l'analyse volumétrique par réduction. On a d'une part une solution titrée oxydante, du permanganate de potassium ou de l'iode; d'autre part une solution réductrice, soit de l'acide sulfureux; et on les a comparées entre elles. On peut dès lors doser directement tout réducteur qui décolore l'iode ou le permanganate, et, indirectement, tout oxydant qui agit sur l'acide sulfureux, car il suffit de le mettre au contact d'un volume connu d'acide sulfureux en excès, et de mesurer par le permanganate ou l'iode ce qui reste de cet acide sulfureux après la réaction.

Cette méthode d'analyse est très précise, mais l'application en est jusqu'ici assez limitée. Il faut en effet trouver un milieu qui puisse dissoudre à la fois, sans les altérer, le réducteur, l'oxydant et les produits de la réaction. Il faut aussi que le terme de celle-ci se manifeste nettement par un changement de couleur.

Pour le permanganate on n'a trouvé qu'un seul milieu qui réalise bien ces conditions : c'est l'acide sulfurique dilué, et le groupe important des dosages en liqueur alcaline échappe à l'application de la méthode. Quant à la liqueur titrée d'iode, on peut la faire réagir au sein d'un milieu faiblement alcalin tel que le bicarbonate de potassium. Mais ce qui en restreint l'emploi, c'est surtout la faiblesse des réducteurs qu'on lui compare. L'action de l'arsénite, du sulfite ou de l'hyposulfite de sodium sur les oxydants peu énergiques est souvent d'une extrême lenteur; et si parmi les réducteurs jusqu'ici comparés à l'iode on en cherche un qui soit plus actif, on ne trouve que le chlorure stanneux dont la conservation et l'usage sont si incommodes.

En vérité, on n'a pas encore indiqué de moyen pratique pour doser en liqueur alcaline un oxydant quelconque.

La méthode que je vais exposer convient, au contraire, tout à fait pour ce genre d'analyse. Elle repose sur l'emploi d'un milieu alcalin nouveau, le pyrophosphate de sodium. Il dissout la plupart des sels métalliques; il dissout en particulier les sels de fer, et, ce qui est remarquable, c'est que la solution des sels ferriques dans le pyrophosphate de sodium est complètement incolore (¹). Aussi peut-on verser du permanganate de potassium ou de l'iode dans la solution ferreuse de pyrophosphate sodique, elle demeure limpide et incolore tant qu'il reste du sel ferreux, et, quand l'oxydation est terminée, une goutte d'iode ou de permanganate suffit pour faire apparaître brusquement

---

(¹) Dans un Mémoire sur les pyrophosphates doubles (*Annales de Chimie et de Physique*, 1847), Persoz a fait ressortir les propriétés dissolvantes du pyrophosphate de sodium, et frappé aussi de ce fait que les dissolutions de fer y sont incolores, il s'exprimait ainsi : « Jusqu'ici on croyait, d'après les travaux publiés par Lassonne (*Mémoires de l'Académie*, 1768) et plus récemment par M. Rose, qu'à l'acide tartrique et aux matières organiques fixes appartenait exclusivement le pouvoir de masquer les oxydes. Il nous est démontré, en ce moment, que ce pouvoir existe à un plus haut degré encore dans les pyrophosphates doubles; car, si un oxyde comme l'oxyde ferrique est masqué par l'acide tartrique en présence d'une base plus puissante, il cesse toujours de l'être lorsqu'on fait intervenir un sulfure alcalin. Or, dans les pyrophosphates doubles, le fer est masqué, que l'on fasse intervenir soit un oxyde, soit le sulfure ammonique.... Traitée par le sulfide hydrique, cette solution prend une teinte cachou sans qu'il y ait dépôt de soufre; le sulfure ammonique y développe une couleur verte intense, comparable à celle du manganate ».

Il m'a semblé que cette réaction du *fer masqué* était justement propre à révéler le fer, puisqu'elle fait apparaître, avec une grande sensibilité, une coloration verte dans un liquide incolore. Pour déceler des traces de fer dans une solution, il suffit de la verser dans du pyrophosphate de soude, et d'y jeter un fragment de sulfure de sodium. La coloration verte se développe au bout de quelques instants avec une intensité remarquable. Si le fer est en quantité un peu notable, elle est presque noire, et il ne tarde pas à se déposer du sulfure de fer. J'ai comparé cette réaction à celle du sulfocyanate de potassium, elle est aussi sensible et aussi propre à des mesures colorimétriques.

une coloration franche. C'est le principe de la méthode.

On voit immédiatement l'avantage qu'elle présente : *l'usage des sels ferreux comme réducteurs, et du permanganate comme oxydant, jusqu'ici restreint au milieu acide, se trouve étendu au milieu alcalin.*

Les sels ferreux en liqueur alcaline sont précisément beaucoup plus oxydables à l'air qu'en liqueur acide, aussi leur activité réductrice est-elle très grande. Je les ai comparés au chlorure stanneux, et j'ai vu que des solutions cobaltiques qui résistent quelques minutes à l'action du sel d'étain sont décolorées instantanément par le pyrophosphate de fer.

Quant au permanganate, il est important d'en étendre l'usage au milieu alcalin, car il peut alors s'appliquer à un très grand nombre de cas où l'iode est en défaut. L'iode, en effet, s'altère très peu dans un milieu où la réaction alcaline est très faible, comme le pyrophosphate de sodium ou les bicarbonates alcalins, mais dès qu'on ajoute à la liqueur une petite quantité de carbonate alcalin neutre, elle agit sur l'iode et trouble les analyses. Le permanganate, au contraire, reste assez longtemps inaltéré dans des milieux très alcalins, et son usage m'a permis de mesurer facilement, ainsi qu'on le verra plus loin, l'oxygène disponible dans des solutions concentrées de carbonate de potassium.

II. *Procédés d'expérience.* — Le principe de la méthode étant posé, il reste à décrire les procédés d'expérience qui la rendent pratique et précise.

La liqueur alcaline de pyrophosphate ferreux étant très oxydable, il faut la faire réagir à l'abri de l'air. On le fait aisément dans un flacon où passe un courant continu de gaz carbonique; mais il faut, à l'abri de l'air, titrer la liqueur ferreuse, la conserver, la verser dans ce flacon. On évite toutes ces difficultés en préparant sur le champ, dans le flacon même, et pour chaque opération, une dose connue du réactif.

Il suffit pour cela de tenir prête une liqueur de sul-

fate ferreux ammoniacal additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique; cette liqueur ne fixe l'oxygène de l'air qu'avec une extrême lenteur. Dans un vase mal fermé, on peut la conserver deux jours sans que son titre varie d'une façon appréciable, et, au bout d'un mois, il n'a souvent pas varié d'un dixième. On titre cette liqueur par le permanganate, à l'air, et sans précautions. On verse d'autre part dans le flacon à réactions le pyrophosphate de sodium, et l'on y fait passer un courant de gaz carbonique qui barbote dans le liquide. Au bout de quelques minutes, le liquide et l'atmosphère du flacon sont purgés d'oxygène. On y ajoute alors un volume connu de sulfate ferreux ammoniacal; un précipité blanc se forme d'abord qui se redissout aussitôt; la liqueur est prête pour une analyse.

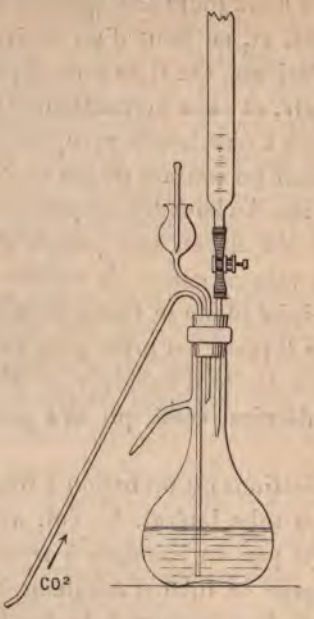
Bien qu'il soit facile d'imaginer le dispositif de cette expérience, je décrirai celui qui m'a paru le plus commode.

Le flacon à réactions est un ballon à fond plat d'environ 250^{cc} muni d'un tube latéral. Le col, assez large, de ce ballon, est fermé par un bouchon à trois trous (*fig.* 1); dans l'un s'engage le tube d'écoulement d'une burette de Mohr à pince; dans le second, la douille d'un petit entonnoir fermé par une baguette rodée; et dans le troisième, un tube ayant la forme d'un siphon dont la branche la plus courte descend jusqu'au fond du ballon. C'est à l'autre extrémité de ce tube qu'on ajuste le caoutchouc qui amène le gaz carbonique. Le courant gazeux traverse tout l'appareil et s'échappe par le tube latéral.

On voit que, sans interrompre ce courant et sans introduire d'air dans l'appareil, on peut y verser des réactifs et y faire couler la liqueur titrée. Quand on a terminé une opération, il est commode de laver le ballon sans le déboucher : pour cela, on détache le caoutchouc qui amène le gaz carbonique, puis on souffle par la tubulure latérale. Le siphon s'amorce, et en versant de l'eau par l'entonnoir

on peut faire passer dans l'appareil un courant continu qui le nettoie en quelques instants.

Fig. 1.



Au lieu de gaz carbonique, on pourrait créer une atmosphère exempte d'air par un courant d'hydrogène; mais j'ai reconnu que le gaz carbonique est préférable, à cause des propriétés acides de sa dissolution.

Rôle du gaz carbonique. — Si l'on prend du sulfate ferreux ammoniacal neutre et qu'on le verse dans du pyrophosphate de sodium neutre, la liqueur ainsi préparée jaunit légèrement par l'oxydation; saturons-la de gaz carbonique, elle se décolore aussitôt. On observe pareille décoloration en ajoutant simplement du bicarbonate de potassium. Cela s'explique aisément : au début de l'opération, le sel ferrique prend naissance dans un milieu où tout acide libre fait défaut; c'est alors un sel basique, et ce

sel est coloré. Mais la réaction du gaz carbonique suffit pour mettre en liberté de l'acide pyrophosphorique, et il se forme du pyrophosphate ferrique neutre qui est bien incolore. Tout acide capable de déplacer l'acide pyrophosphorique produit d'ailleurs le même résultat.

On conçoit dès lors pourquoi l'emploi du gaz carbonique est avantageux. Si la liqueur titrée ferreuse est peu acide, si les réactifs qu'on verse dans l'appareil sont fortement alcalins, et si l'on opère avec le permanganate, qui apporte avec lui sa dose d'alcali, le virage pourrait devenir moins facile à saisir. Le passage du gaz carbonique lui rend toute sa netteté.

On comprend aussi qu'avec l'iode cette précaution est inutile; son action laissera le pyrophosphate ferreux neutre tout à fait incolore, puisque chaque atome d'iode met en liberté la quantité d'acide exactement correspondante à l'oxydation qu'il produit. Le virage à l'iode est donc très net toutes les fois que la liqueur primitive est neutre; je dois signaler, d'ailleurs, que l'usage de l'empois d'amidon diminue plutôt qu'il n'augmente cette netteté.

III. *Résultats.* — Avec l'appareil simple que je viens de décrire, et les précautions que j'ai indiquées, on fait très rapidement une série d'analyses. On peut aussi atteindre une grande précision. Pour en connaître le degré et pour contrôler ses expériences, l'opérateur n'a qu'à faire successivement, avec le même sulfate ferreux ammoniacal et la même liqueur de permanganate, un dosage en liqueur acide et un dosage en liqueur alcaline. On obtient facilement la concordance, à un centième près.

Voici, par exemple, le détail d'une expérience de comparaison :

La liqueur de permanganate de potassium est à $7^{gr},9$ par litre; la liqueur de sulfate ferreux ammoniacal contient environ $15^{gr},7$ par litre, d'où $\frac{15,7}{7}$ grammes de fer.

On dose en liqueur sulfurique :

5^{cc} de sulfate ferreux $= 8^{cc},1$ de permanganate;

On dose en liqueur alcaline :

Pour cela, on verse dans le flacon 50^{cc} d'une solution de pyrophosphate de sodium préparée en versant de l'eau chaude sur le sel solide; refroidie, elle contient environ 100^{gr} de sel par litre. On verse ensuite 30^{cc} d'une solution saturée de bicarbonate de potassium. On fait passer le courant de gaz carbonique. Après un intervalle de temps connu, on ajoute 5^{cc} de sulfate ferreux ammoniacal et l'on fait couler le permanganate.

	I.	II.	III.	IV.
Passage de CO^2...	3 min.	5 min.	10 min.	15 min.
Permanganate.....	7,9	8,0	8,1	8,1

Dans un grand nombre de cas, la seconde expérience serait déjà d'une précision suffisante. On peut donc avec une grande sécurité employer le permanganate dans ces conditions.

L'iode donne aussi des résultats qui concordent très bien entre eux; mais, en comparant le permanganate de potassium et l'iode vis-à-vis du pyrophosphate ferreux, j'ai constaté une anomalie singulière. Le pouvoir oxydant de la liqueur d'iode, mesuré ainsi par le pyrophosphate ferreux, était supérieur d'environ un cinquantième au pouvoir oxydant calculé sur le poids d'iode qui a servi effectivement à préparer la liqueur. J'ai répété l'expérience un très grand nombre de fois. Les solutions de permanganate de potassium étaient soigneusement titrées par le fer pur en liqueur sulfurique. L'iode, sublimé plusieurs fois sur de l'iodure de potassium, était fondu avant la pesée, et on le dissolvait dans l'iodure de potassium pur. Le même écart s'est toujours présenté. Je n'ai trouvé de ce fait aucune explication certaine, aussi je me con-

tente de le noter ici. On remarquera qu'il n'entache nullement l'exactitude des dosages à l'iode, pourvu qu'on ait, une fois pour toutes, rapporté cet iode au sel ferreux.

Applications. — Il serait difficile d'énumérer toutes les applications qu'on peut faire de la méthode. Il faudrait, pour cela, dresser la liste de tous les oxydants qui réagissent sur les sels ferreux en liqueur alcaline. On va voir comment je l'ai appliquée à l'étude des sels de cobalt et de cérium, c'est-à-dire à des problèmes nouveaux qu'aucune des méthodes connues ne permettait de résoudre. M. Péchard (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1103) en a déjà trouvé une application toute différente dans le dosage des periodates au contact des iodates. Il est permis d'espérer que, par sa généralité, elle pourra rendre quelques services dans les recherches de Chimie analytique.

Cette méthode n'est même pas bornée à l'emploi du pyrophosphate ferreux, et le pyrophosphate de sodium peut encore servir à l'analyse sans qu'on y dissolve des sels de fer. J'en trouve un exemple dans la réaction même du permanganate de potassium sur le pyrophosphate manganeux. Si l'on oxyde le pyrophosphate ferreux par le permanganate de potassium, et si l'on continue de verser le permanganate après que l'oxydation du sel ferreux est terminée, on s'aperçoit qu'il réagit encore. Il prend une couleur mauve qui se fonce de plus en plus, mais qui est loin d'être aussi intense que celle du permanganate à la même solution. Puis il vient un moment où l'on reconnaît la coloration violette caractéristique. On se rend compte aisément de ce qui s'est passé : dans la première phase de l'opération, le permanganate de potassium, en oxydant le sel de fer, a donné naissance à du pyrophosphate manganeux. Dans la seconde phase, le pyrophosphate manganeux réagit à son tour sur le permanganate pour donner un composé intermédiaire. Pour en faire la preuve, il suffit de préparer une solution de pyrophosphate manganeux pur et d'y verser du permanganate de potassium : on reproduit le même phénomène. A quel oxyde du manganèse correspond ce composé? Il y a lieu d'hésiter entre Mn^2O^3 et MnO^2, car on sait que, en versant du permanganate dans du sulfate manganeux, on précipite de l'hydrate de bioxyde, et cet hydrate est soluble dans certains acides, tel que l'acide iodique.

J'ai résolu la question en cherchant le rapport des quantités de sel

manganeux et de permanganate de potassium qui entrent en réaction. Avec un peu d'habitude, l'œil arrive très bien à saisir le second virage que je signalais plus haut. Mais le spectroscope permet de le déterminer rigoureusement, car une goutte de permanganate non décomposé suffit pour faire apparaître dans la liqueur mauve le spectre de bandes qui caractérise le permanganate. J'ai donc répété l'expérience, le spectroscope à la main : ayant préparé du pyrophosphate ferreux sodique, j'y ai versé du permanganate jusqu'à l'oxydation complète du fer, et j'ai noté cette quantité de permanganate. Elle indique exactement la quantité de sel manganeux formée; puis j'ai laissé couler le permanganate jusqu'au second virage; cette deuxième portion était toujours le quart de la première. J'ai conclu qu'il se formait un sel manganique,

$$8\,MnO + Mn^2O^7 = 5\,Mn^2O^3.$$

L'étude plus détaillée de ce sel manganique est étrangère au sujet de ce travail. Je me borne à signaler l'intérêt de cette expérience au point de vue analytique. Elle permet de doser rapidement dans une solution le manganèse à côté du fer. La solution étant acide, on porte le fer à l'état ferrique par l'eau oxygénée, et l'on fait bouillir pour chasser l'excès de ce réactif, puis on verse dans le pyrophosphate de soude, et on dose le sel manganeux par le permanganate.

DEUXIÈME PARTIE.

OXYDATION DES SELS DE COBALT DISSOUS DANS LE BICARBONATE DE POTASSIUM.

I. *Réaction caractéristique du cobalt.* — L'oxydation des sels de cobalt en solution acide a été réalisée il y a quelques années seulement par Marshall (1), au moyen de l'électrolyse, et sa préparation de l'alun de cobalt est bien connue. L'oxydation du cobalt en solution alcaline a été réalisée il y a fort longtemps (2) par Field, et le fait, omis dans les Traités de Chimie, est généralement ignoré. C'est ainsi que je l'ai observé le croyant nouveau, et en même temps que d'autres chimistes étrangers, qui croyaient l'observer aussi pour la première fois.

On peut faire l'expérience comme il suit : dans une so-

(1) *Journal of the chemical Society, Transactions*, 1891; p. 760.
(2) *Ibid.*, Field, 1862.

lution concentrée de bicarbonate de potassium, on verse goutte à goutte la solution d'un sel de cobalt; il se forme d'abord un précipité rose qui se redissout par agitation du liquide, et l'on a une liqueur d'un rose violacé très riche. Si l'on ajoute alors un oxydant tel que l'eau de chlore ou l'eau oxygénée, le liquide prend une coloration d'un vert intense. Cette coloration donne un réactif extrêmement sensible, et pour le cobalt, et pour l'oxydant. Pour le cobalt, en particulier, j'ai constaté qu'on peut encore le révéler par cette couleur verte à la dilution de 4 milligrammes par litre. De plus, on peut déceler le cobalt dans le nickel, car les sels de nickel purs, dissous dans le bicarbonate de potassium, y sont à peu près incolores, et restent incolores par l'addition d'un oxydant; tandis que la présence du cobalt, fût-il allié au nickel dans le rapport de 1 pour 100, détermine aussitôt la coloration verte. Et ce qui est d'ailleurs très frappant dans cette expérience, c'est que la couleur verte du cobalt dilué ressemble extrêmement à la couleur verte des solutions concentrées de nickel.

Parmi les auteurs qui se sont occupés de cette oxydation, aucun n'a réussi à isoler le composé qui se forme dans les liqueurs vertes. Quand on essaye de les évaporer lentement à la température ordinaire, elles se décolorent en laissant déposer une poudre brune d'oxyde. Cette décoloration paraît retardée par la présence d'un excès de gaz carbonique au contact du liquide. Elle est accélérée au contraire si l'on y ajoute du carbonate neutre de potassium.

On n'a pas réussi davantage à reconnaître la nature de ce composé ou, simplement, à déterminer la quantité d'oxygène fixée sur le cobalt. Durrant (1) estime que le cobalt se trouve là à l'état cobaltique. Il n'en donne d'autre preuve que l'analyse du précipité vert gélatineux, instable,

(1) *Proceedings of the chemical Society*, April 1896.

qui se forme au sein du bicarbonate de potassium quand on y ajoute à la fois un excès de cobalt et un excès d'eau oxygénée.

Les expériences de MM. Mac Connell et Hanes (¹), encore plus incertaines que les précédentes, les amènent à conclure que le cobalt se trouve là à l'état de bioxyde, et que ce bioxyde s'unit au potassium pour donner un sel CoO^3K^2; leurs analyses se bornent à la détermination du gaz carbonique qui se dégage pendant l'oxydation par l'eau oxygénée. Pour cela, ils mesurent le gaz carbonique qu'on peut extraire de la liqueur de cobalt avant et après l'oxydation. Puis, le supposant dégagé par la réaction du peroxyde de cobalt sur le bicarbonate, ils trouvent que chaque atome de cobalt réagit sur deux molécules de bicarbonate, et, sur ces seules données, ils concluent à la formule CoO^3K^2.

On voit que la question demeure entière et qu'il reste à trouver la quantité d'oxygène fixée par le cobalt dans les liqueurs vertes; c'est l'objet que je me suis proposé.

J'ai abordé la question de la façon suivante : j'ai titré avec soin une solution d'un sel de cobalt pur, et j'en ai versé un volume connu dans le bicarbonate de potassium pur; j'ai ajouté à cette liqueur un excès d'eau oxygénée distillée, et j'ai porté le tout à un volume connu, puis, de jour en jour, j'y ai prélevé une série d'échantillons où j'ai dosé l'oxygène disponible. Je vais exposer successivement comment j'ai titré le cobalt et comment j'ai dosé l'oxygène.

II. *Dosage du cobalt et de l'oxygène fixé.* — 1. On peut titrer une liqueur de cobalt avec une grande exactitude. On prend du sulfate de cobalt pur, cristallisé, on le pulvérise et on le chauffe dans une capsule sur un fourneau à évaporations, à une température voisine de

(¹) *Journal of the chemical Society*, May 1897.

300°. Il perd son eau de cristallisation et se transforme en une poudre violette de sulfate de cobalt anhydre. On conserve et l'on pèse cette poudre à l'abri de l'humidité; puis on la dissout dans un volume d'eau connu.

J'ai contrôlé le titre ainsi obtenu. Pour cela, j'ai versé une certaine quantité de sulfate de cobalt titré dans le bicarbonate de potassium, et au sein de la liqueur alcaline elle-même, j'ai dosé le cobalt par l'électrolyse en y faisant passer le courant de deux éléments Leclanché entre deux électrodes de platine. La solution verdit au pôle positif, et laisse déposer au pôle négatif du cobalt métallique sous la forme d'un dépôt très adhérent; quand le liquide ne contient plus de cobalt, on en extrait l'électrode négative, on la lave, on la sèche et on la pèse. Elle a été pesée avant l'expérience; on en conclut donc le poids de cobalt contenu dans un volume connu de la liqueur de sulfate qu'on étudie.

Exemples. — *a.* 5^{cc} d'une liqueur titrée de sulfate de cobalt contenaient $128^{mgr},2$ de sulfate anhydre.

On porte dans 50^{cc} de bicarbonate et l'on soumet à l'électrolyse :

	Trouvé.	Calculé.
Cobalt.....	$48^{mgr},2$	$48^{mgr},7$

b. 5^{cc} de liqueur titrée contiennent $401^{mgr},5$ de sulfate anhydre.

	Calculé.	Trouvé.
Cobalt.....	153^{mgr}	152^{mgr}

Cette méthode pour le dosage électrolytique du cobalt mérite d'être retenue à cause de sa simplicité et de sa précision. J'ai étudié la même question pour le nickel et pour les mélanges de nickel et de cobalt; cette étude trouvera place ailleurs que dans le présent Travail.

2. Le dosage de l'oxygène disponible dans les liqueurs vertes de cobalt se fait très aisément au moyen du pyro-

phosphate ferreux par la méthode que j'ai exposée plus haut. Quand on verse une solution verte de cobalt dans le réactif ferreux, elle est réduite aussitôt et devient rose. Il suffit alors de déterminer le reste du réducteur. Pour cela, le permanganate serait, dans le cas particulier, d'un usage incommode, à cause de la difficulté d'observer le virage dans une liqueur rose. Le dosage se fait au contraire très bien avec l'iode dont un excès très léger altère immédiatement la coloration rose.

J'ai varié les conditions de l'expérience en mesurant directement le pouvoir oxydant des liqueurs vertes par le pyrophosphate ferreux sans le secours de l'iode. En effet, si l'on verse lentement la liqueur verte dans le réducteur ferreux, on saisit très bien le moment où elle cesse de se décolorer et où la solution du pyrophosphate passe du rose au vert. Ce passage est marqué par une nuance intermédiaire lilas qui rappelle la teinte sensible des expériences de polarisation rotatoire et qui joue d'ailleurs ici même le rôle de teinte sensible. L'œil la repère aisément et le dosage se fait ainsi avec une précision suffisante.

Exemple. — 10^{cc} de réactif ferreux équivalaient à 27,9 de liqueur d'iode et 50^{cc} de liqueur verte de cobalt équivalaient à 15,3 de liqueur d'iode.

Pour 5^{cc} de Fe, liqueur de cobalt calculée.	$45^{cc},5$		
Par dosage direct, trouvée.....	$44^{cc},6$	$45^{cc},0$	$44^{cc},9$

III. *Résultats.* — Avec ces méthodes de titrage du cobalt et de dosage de l'oxygène qui se contrôlaient mutuellement, les analyses donnaient des résultats certains; il ne restait qu'une seule difficulté : s'assurer de l'oxydation complète du cobalt.

L'eau oxygénée est, à ce point de vue, un oxydant très commode en milieu alcalin; car si l'on en met un excès, il s'élimine de lui-même par décomposition spontanée. Ainsi l'on peut ajouter 40^{cc} d'eau oxygénée pure titrant

1 volume, à 100^{cc} de bicarbonate de potassium saturé. Au bout de quatre jours, on n'y trouve plus trace d'eau oxygénée, c'est-à-dire que le liquide n'est plus susceptible de verdir par addition de cobalt.

1. Pour être sûr que l'eau oxygénée était en excès dans les liqueurs vertes, il fallait constater qu'elles perdaient d'abord de l'oxygène et que cette perte s'arrêtait bien au bout de quelques jours.

C'est ce qui arrive en effet et *la composition du liquide, devenue constante, correspond à la formule* Co^2O^3.

Exemple. — Une solution verte a été séparée en plusieurs échantillons dont chacun contenait, dans 100^{cc} de bicarbonate de potassium, 82^{mgr},6 de cobalt, c'est-à-dire 1,4 milliatome et 51^{mgr},2 d'oxygène disponible, c'est-à-dire 3,2 milliatomes; soit, pour 100 de cobalt, le jour de la préparation, 62 d'oxygène.

Après deux jours.	Cinq.	Dix.	Quinze.
17	15	14	14

On chauffe légèrement pour faire cesser la saturation de l'oxygène dissous sans attendre l'ébullition..... 13,6
Calculé pour Co^2O^3.... 13,5

2. J'ai obtenu le même résultat par un procédé plus rapide. En préparant les dissolutions des sels de cobalt dans le bicarbonate de potassium, il m'arriva de verser dans le bicarbonate alcalin plus de sel de cobalt qu'il n'en pouvait dissoudre, et il restait alors un précipité rose. J'observai que, au moment où j'ajoutais de l'eau oxygénée, ce précipité se dissolvait de nouveau. Je fus ainsi averti que l'oxydation du cobalt le rend plus soluble dans le bicarbonate de potassium, et j'essayai de verser le sel de cobalt dans un mélange, préparé à l'avance, de bicarbonate et d'eau oxygénée.

En opérant ainsi, je reconnus que *le cobalt, dans le milieu oxydant préparé de la sorte, est au moins dix fois*

plus soluble que dans le bicarbonate alcalin seul; mais j'ai en même temps observé un fait qui est très utile pour l'analyse : c'est que la solution perd instantanément tout son excès d'oxygène, ne gardant qu'un demi-atome d'oxygène pour chaque atome de cobalt. Des phénomènes analogues se retrouveront dans l'étude du cérium.

On peut aussi verser dans le bicarbonate un mélange de sel de cobalt et d'eau oxygénée; c'est ce dernier mode de préparation qu'on devra préférer parce qu'il assure, dès le commencement de la réaction, le contact de l'eau oxygénée avec toute la masse du sel de cobalt.

Grâce à cette précaution, on réalise en quelques instants l'oxydation complète du cobalt sans qu'il reste un excès d'oxygène fixé. La liqueur est seulement sursaturée d'oxygène dissous qu'on fait disparaître en chauffant légèrement pendant quelques minutes. On a soin seulement de ne pas la porter à 100° afin de ne pas provoquer le dépôt noir d'oxyde de cobalt.

1er *exemple:* $247^{mgr},8$ de cobalt dissous et 15^{cc} d'eau oxygénée contenant 192^{mgr} d'oxygène ont été versés ensemble dans 30^{cc} de bicarbonate de potassium.

	Avant la réaction.	Après.	Calculé.
Pour 100 de cobalt, oxygène disponible.	77	14	13,5
Sur un pareil échantillon chauffé à 80° pendant cinq minutes.....		13,5	

2e *exemple :* sur 150^{mgr} de cobalt et 10^{cc} d'eau oxygénée contenant 128^{mmg} d'oxygène.

	Avant la réaction.	Après.	Calculé.
Pour 100 de cobalt, oxygène disponible.	85	15	13,5
Pareil échantillon chauffé à 80°.....		13,6	

On peut donc ainsi déterminer rapidement avec exacti-

tude la formule d'oxydation du cobalt dans le bicarbonate de potassium; et elle se trouve bien représentée par l'équation

$$2\,CoO + O = Co^2O^3.$$

IV. *Applications.* — La méthode et les résultats qui précèdent comportent des applications que je vais immédiatement en déduire.

1. Nous avons préparé des liqueurs vertes contenant un poids connu de cobalt, nous avons déterminé la quantité d'oxygène disponible dans ces liqueurs, et nous en avons conclu le rapport de l'oxygène au cobalt. A présent, ce rapport est connu; si donc nous préparons avec un échantillon de cobalt une liqueur verte complètement oxydée, la détermination de l'oxygène disponible dans cette liqueur nous fera connaître le poids de cobalt qu'elle contient. Le dosage du cobalt peut ainsi se faire très rapidement par analyse volumétrique.

Il est d'ailleurs important de remarquer que ce procédé s'applique non seulement au cobalt pur, mais encore au cobalt mélangé de nickel et de fer. En effet, le nickel ne s'oxyde pas dans ces conditions, et le sel ferrique formé passera inaperçu dans les analyses puisqu'il n'est pas réduit par le pyrophosphate ferreux. Enfin, on pourra même doser directement le cobalt par le fer, puisque nous avons vu que les liqueurs vertes se décolorent avec un virage net au contact du sel ferreux.

Voici quelques résultats :

Essais de 5^cc^ sur deux liqueurs de sulfate de cobalt.

		Pesée du sulfate.	Électrolyse.	Par l'iode.	Dosage direct.
Cobalt trouvé.	1°....	48,7	48,2	48	47,5
	2°....	44	44	43,6	43,0

On voit que *cette méthode peut être recommandée pour les essais rapides de cobalt.*

2. Les expériences de démonstration que je vais décrire maintenant sont aussi la conséquence logique de ce qui précède.

Puisque le cobalt se trouve à l'état cobaltique dans les liqueurs vertes, il y a lieu de rechercher, en effet, si l'on peut le faire passer du milieu alcalin dans un milieu acide, en le maintenant à l'état cobaltique.

Quand on prépare une solution verte de cobalt dans le bicarbonate de potassium, et qu'on la verse dans un excès de solution sulfurique, on voit la couleur verte se changer en une couleur bleu foncé particulière tout à fait pareille à celle que produit l'électrolyse dans les solutions acides de sulfate de cobalt. Le sesquioxyde de cobalt passe donc sans altération du milieu alcalin au milieu acide, et l'on est en mesure de préparer ainsi par des moyens chimiques les solutions cobaltiques acides que donnait l'électrolyse.

J'ai voulu voir aussi si ce passage en milieu acide se faisait sans perte d'oxygène ; et pour mesurer l'oxygène disponible dans la solution cobaltique acide, j'ai employé l'eau oxygénée étendue. Elle décolore le sulfate cobaltique et le virage du bleu au rose pâle est assez net pour qu'on puisse doser par un titrage volumétrique le cobalt qui se trouve dans la solution à l'état de sesquioxyde. On trouve alors qu'une fraction du cobalt a été réduite à l'état cobalteux, et que cette fraction est variable selon la température et surtout selon la dilution de l'acide sulfurique. On réduit autant possible la perte d'oxygène en prenant une solution sulfurique refroidie et assez concentrée.

Ainsi l'eau oxygénée défait en liqueur acide l'oxydation qu'elle a produite en liqueur alcaline. D'ailleurs le cobalt réduit en liqueur acide par l'eau oxygénée peut être porté à nouveau dans le bicarbonate de potassium. L'addition d'eau oxygénée ramènera la coloration verte ; et l'on pourra continuer indéfiniment le même cycle de réactions.

Cette expérience me paraît propre à montrer dans les cours un des caractères de l'eau oxygénée en même temps qu'une propriété importante du cobalt.

V. *Gaz carbonique dégagé dans l'oxydation du cobalt.* — 1. Nous venons de démontrer que le cobalt est à l'état cobaltique dans les liqueurs vertes, et nous avons tiré de ce fait quelques conséquences. Nous allons en voir une confirmation nouvelle dans l'étude du gaz carbonique dégagé et nous y trouverons en même temps une indication sur la formule du composé vert.

La réaction de l'eau oxygénée neutre sur les solutions de cobalt dans le bicarbonate alcalin détermine en effet un dégagement de gaz carbonique. C'est ce phénomène que MM. Mac Connell et Hanes ont exclusivement étudié. Ils ont mesuré le gaz carbonique, ainsi que je l'ai dit, en déterminant par pesée la différence entre les quantités de gaz qu'on peut extraire de la dissolution de cobalt avant et après l'oxydation. L'incertitude d'une pareille méthode est tellement grande que je n'ai pas songé à la reprendre.

La difficulté essentielle du problème paraît avoir échappé complètement aux deux chimistes anglais : pour que la mesure du dégagement gazeux ait un sens, il faut qu'on soit assuré qu'il n'est ni augmenté ni diminué par des circonstances étrangères à la réaction. Or la teneur en acide carbonique d'une dissolution de bicarbonate de potassium est variable selon la pression de ce gaz au-dessus du liquide. Si l'on opère avec une dissolution non saturée de gaz, elle en retiendra après la réaction; si, au contraire, on prend une solution saturée, elle en perdra spontanément à l'air. Pour que le gaz dégagé représente bien le produit de la réaction, il est absolument nécessaire de réaliser les conditions suivantes : *les deux liquides avant la réaction, et leur mélange après, seront exactement saturés de gaz carbonique sous la même pression de ce gaz et à la même température.*

2. J'ai employé successivement deux méthodes. Dans la seconde, les conditions ci-dessus seront complètement réalisées. Dans la première, elles le sont imparfaitement, mais les résultats sont instructifs par leurs écarts mêmes, et je les consignerai ici.

Cette première méthode consiste à faire passer les réactifs dans une éprouvette retournée sur la cuve à mercure. On mesure le gaz total dégagé, puis on introduit un fragment de potasse pour absorber le gaz carbonique. Le reste est de l'oxygène.

J'ai d'abord fait une expérience *à blanc*, pour ainsi dire, avec un mélange de bicarbonate de potassium saturé et d'eau oxygénée, où j'ai fait passer un peu de bioxyde de manganèse. Je me suis ainsi rendu compte de l'excès de gaz carbonique entraîné par un dégagement tumultueux d'oxygène. En même temps, je prenais le titre de mon eau oxygénée :

Bicarbonate de potassium.	Eau oxygénée.	Oxygène.	Gaz carbonique.
30	20	20	4

puis, j'ai opéré avec le cobalt: en prenant un mélange de sulfate de cobalt titré et d'eau oxygénée en excès, d'une part; du bicarbonate saturé de gaz carbonique, d'autre part, et en faisant passer successivement, dans cet ordre, les deux liquides sur le mercure. On voit qu'il manque une précaution : d'abord le mélange cobalteux n'est pas saturé de gaz carbonique; puis, le bicarbonate de potassium, s'il l'a été, peut en perdre dans tous les transvasements nécessaires à l'opération. Les expériences que j'ai faites de la sorte ont donné des mesures approchées par défaut. J'en ai alors repris une autre série où j'ai dépassé la saturation en ajoutant au mélange cobalteux un excès d'eau de Seltz. Les nouvelles mesures étaient faites par excès. Enfin, dans une troisième série, par une addition *ménagée d'eau de* Seltz, j'ai pu obtenir des résultats de

plus en plus rapprochés, et fixer la formule avec certitude.

Première série.

	I.	II.	III.	IV.
Cobalt.....	1 milliatome	»	»	»
Bicarbonate.....	5^{cc}	»	»	»
Eau oxygénée.....	15	20^{cc}	25^{cc}	30^{cc}
Gaz total dégagé...	29,8	34	36,7	40,5
Oxygène dégagé....	8,8	13,5	18,7	24
Oxygène fixé.....	6,2	6,5	6,3	6
CO^2 dégagé.....	21	20,5	18	16,5

Ces nombres attestent que les liquides n'étaient pas saturés de gaz carbonique; en effet, toutes choses égales d'ailleurs, quand la dilution augmente le dégagement de gaz carbonique diminue.

II. *Série sursaturée.*

	I.	II.	III.
Cobalt.....	1	1	1
Bicarbonate.....	5	5	15
Eau de Seltz.....	15	10	5
Eau oxygénée.....	15	20	25
Gaz total.....	34,4	39,8	43,4
Oxygène dégagé...	9	13,9	18,7
Oxygène fixé.....	6	6,1	6,3
CO^2 dégagé.....	25,4	25,9	24,7

On voit qu'ici le gaz carbonique dégagé diminue à peine quand on dilue et même quand on diminue l'addition d'eau de Seltz. Les liquides sont donc sursaturés.

III. *Série saturée.*

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Cobalt.....	1	1	1	1	1	1	1	1
Bicarbonate...	5	5	5	5	5	10	10	15
Eau de Seltz..	5	10	0	5	10	5	10	10
Eau oxygénée.	10	10	15	15	15	15	15	15
Gaz total.....	26,5	28,5	30	32,7	32,2	31,7	31,7	31,7
O dégagé.....	4,5	4,5	9	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
O fixé.....	5,5	5,5	6	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
CO^2 dégagé...	21	24	21	24	23,5	23	23	23

Ici les résultats se placent bien entre ceux des séries précédentes. De plus, on voit que les liquides sont voisins de la saturation exacte, car le dégagement de CO^2 diminue peu quand on augmente la dilution en diminuant l'eau de Seltz (2° et 3°) et il n'augmente pas quand on accroît la quantité d'eau de Seltz sans abaisser la dilution (6° et 7°).

Ces nombres sont rapportés à 0° et à la pression normale. Si l'on considère qu'une molécule-milligramme de gaz carbonique occupe $22^{cc},3$, on voit que la conclusion de ce qui précède est bien celle-ci : *un atome de cobalt dégage une molécule de gaz carbonique.*

Mais, en même temps, les nombres qu'on vient de lire confirment très nettement la formule de l'oxydation. En effet, l'oxygène fixé par un atome de cobalt s'écarte très peu de 6^{cc} : le nombre calculé sur la formule Co^2O^3 est 5,7. Enfin ils montrent aussi que l'excès d'eau oxygénée se décompose complètement pendant l'oxydation.

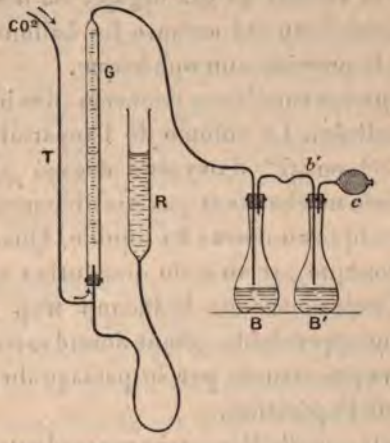
Ainsi la loi de l'oxydation se complète, et nous pouvons l'énoncer ainsi : *chaque atome d'oxygène oxyde deux atomes de cobalt en dégageant deux molécules de gaz carbonique.*

3. J'arrive maintenant à la seconde méthode qui m'a servi à mesurer le dégagement gazeux. Elle est beaucoup plus commode et plus précise, mais elle donne seulement le gaz total dégagé. Je me suis attaché à réaliser aussi bien que possible les conditions que j'ai indiquées au début de ce Chapitre, c'est-à-dire que je me suis assuré que les deux liquides avant la réaction, et leur mélange, après, étaient exactement saturés de gaz carbonique sous la même pression de ce gaz et à la même température. Le dispositif de l'expérience est représenté sur la *fig.* 2.

La réaction s'effectue dans le vase B et l'espace dans lequel se répand le gaz dégagé se compose : 1° du ballon B; 2° du ballon B′; 3° du gazomètre G, reliés entre eux par des tubes de caoutchouc. Le gazomètre est fermé par de

l'eau qu'on peut faire mouvoir en élevant ou en abaissant le récipient R. On peut ainsi, à volonté, égaler à la pression atmosphérique, la pression intérieure de l'appareil. Enfin un tube T ajusté sur la branche de communication

Fig. 2.



entre G et R permet d'introduire du gaz carbonique dans le gazomètre et dans les ballons. Le ballon B est destiné à contenir le mélange d'eau oxygénée et de sel de cobalt; le ballon B′ contiendra le bicarbonate de potassium. Sur le bouchon de B′ est ajustée une poire en caoutchouc. Pour mélanger les liquides B et B′, il suffit de faire plonger le tube *b′* et de presser sur la poire *c*. On soulève ensuite de nouveau *b′* pour le ramener à sa première position.

Voici la marche d'une expérience : le bouchon de B′ étant légèrement soulevé, on fait arriver le gaz carbonique par le tube T. Il s'échappe par l'orifice de B′. On attend que l'appareil soit complètement purgé, puis on ferme B′. On agite alors successivement les liquides B et B′ pour les saturer de gaz carbonique. Deux ou trois minutes d'agitation violente amènent la saturation complète. On est averti qu'elle est atteinte, parce qu'il ne passe plus de

bulles de gaz dans le tube G. On fait alors une lecture de volume sur G en établissant l'égalité des niveaux dans G et R. Puis on abaisse R; on mélange les liquides B et B′, on agite violemment. On rétablit l'égalité des niveaux, et on lit la nouvelle division du gazomètre. On a ainsi très exactement le volume du gaz dégagé. Sa température est celle d'un bain d'eau qui entoure les ballons B et B′. La pression est la pression atmosphérique.

On voit que les conditions énoncées plus haut sont parfaitement réalisées. Le volume de l'appareil est suffisant pour que 5^{cc} ou 6^{cc} d'oxygène dégagé par un excès d'eau oxygénée ne changent pas sensiblement la pression du gaz carbonique au-dessus du liquide. Quant aux pertes d'acide carbonique par voie de dissolution dans l'eau du gazomètre l'expérience est beaucoup trop rapide pour qu'elles soient appréciables, étant donné surtout que cette eau a été presque saturée par le passage du gaz au commencement de l'opération.

Les résultats sont d'ailleurs très concordants. J'ai d'abord opéré avec le volume d'eau oxygénée exactement nécessaire pour oxyder le cobalt, et j'ai trouvé pour un atome-milligramme de cobalt :

	I.	II.	III.	Calculé.
Gaz dégagé.....	21,5	22	22	22,3

Puis j'ai opéré avec un excès d'eau oxygénée; le calcul se fait alors de la manière suivante : Soit x le gaz carbonique dégagé; si la loi d'oxydation que nous avons trouvée est exacte, $\frac{x}{4}$ sera le volume de l'oxygène fixé. Donc, en appelant u le volume d'oxygène total disponible contenu dans l'eau oxygénée, l'oxygène dégagé sera $u - \frac{x}{4}$ et le dégagement total V mesuré sur le gazomètre sera :

$$x + u - \frac{x}{4} = V; \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{4}{3}(V - u).$$

u.	V.	x.
10.....	26,8	22,5
15.....	31,4	22
20.....	36,5	22,1

Non seulement ces résultats confirment la loi du dégagement gazeux, telle que je l'ai énoncée plus haut, mais ils sont suffisants pour comporter une application analytique. On voit, en effet, que si la quantité de cobalt était inconnue, la détermination de x la ferait connaître à très peu près. Cette méthode nouvelle pour l'estimation rapide du cobalt par la mesure d'un dégagement gazeux n'exige d'autre réactif titré que l'eau oxygénée. Elle conviendrait bien pour des essais industriels.

La loi de l'oxydation du cobalt étant maintenant établie, il convient d'en tirer quelques conclusions quant à la nature du composé qui s'est formé dans les liqueurs vertes.

Il est à peine besoin de revenir sur l'hypothèse de MM. Mac Connell et Hanes d'après laquelle le cobalt formerait un acide CoO^2 capable de déplacer l'acide carbonique et de réaliser le sel CoO^3K^2. Cette hypothèse est doublement fausse: 1° parce que l'oxyde qui se forme est Co^2O^3 ainsi que nous l'avons vu; 2° la formule du dégagement gazeux montre que cet oxyde ne réagit pas sur le bicarbonate de potassium.

Les corps mis en contact sont : l'oxygène actif de l'eau oxygénée, le sulfate neutre de cobalt et le bicarbonate de potassium. Comme nous savons qu'il se fait du sulfate neutre de potassium, il reste : l'oxygène, le protoxyde de cobalt et deux molécules de gaz carbonique par atome de cobalt, plus un excès de bicarbonate de potassium. Or chaque atome de cobalt dégage seulement une molécule de gaz carbonique, il ne réagit donc point sur l'excès de bicarbonate alcalin. Bien mieux, il retient certainement une molécule de gaz carbonique. La formule brute du

composé qui se forme est donc $2CoO + O + 2CO^2$, plus de l'eau, plus peut-être du bicarbonate de potassium.

C'est à cette formule brute $Co^2O^3, 2CO^2$, résultat direct de l'expérience, qu'il faut pour le moment borner nos affirmations. En d'autres termes, nous connaissons avec certitude la composition centésimale du composé vert; mais pour déterminer sa fonction, c'est-à-dire pour pouvoir le rapprocher de quelque composé connu, il faudrait en connaître d'autres propriétés. C'est ce que je cherche actuellement.

TROISIÈME PARTIE.

OXYDATION DES SELS DE CÉRIUM DISSOUS DANS LES CARBONATES ALCALINS.

Les sels de cérium n'ont été jusqu'ici étudiés qu'en liqueur acide ou neutre. D'après les Traités de Chimie, l'hydrate précipité par un alcali est insoluble dans un excès de réactif. Le carbonate est très peu soluble dans les carbonates alcalins. Au cours de quelques essais de séparation des terres rares, je reconnus que le premier caractère était exact, mais que la seconde observation était fausse. Si l'on verse, en effet, du nitrate de cérium dans une solution concentrée de carbonate neutre de potassium, le précipité qui se forme d'abord disparaît par agitation du liquide, et l'on peut, de cette façon, faire entrer en dissolution des quantités notables de cérium. Si l'on ajoute alors à la liqueur quelques gouttes d'eau oxygénée étendue, elle prend une coloration d'un rouge sang très intense. Il m'a semblé que cette réaction pouvait être rapprochée de la réaction de l'eau oxygénée sur le cobalt dans le bicarbonate de potassium et qu'ayant étudié ce premier exemple simple de l'oxydation des sels métalliques en liqueur alcaline, je pourrais avec les mêmes méthodes étudier le second.

Cette étude est plus complexe que la première, à cause

des difficultés particulières de préparation et d'analyse, et aussi parce que le cérium, on le verra dans la suite, se présente en liqueur alcaline au moins sous trois états différents d'oxydation.

Le cérium est encore assez peu connu pour qu'il soit utile de décrire la préparation des sels de cérium purs telle que je l'ai faite; je commencerai par là cet exposé. Je montrerai ensuite comment on peut doser le cérium rapidement avec exactitude; puis, ces préliminaires établis, j'aborderai la recherche de l'oxygène fixé en liqueur alcaline. Pour les formules, je me conformerai aux usages actuels, écrivant Ce^2O^3 celle de l'oxyde céreux, et CeO^2 celle de l'oxyde cérique.

I. *Préparation des sels de cérium purs.* — Pendant longtemps on n'a eu d'autre minerai de cérium que la cérite de Norvège. Mais aujourd'hui l'industrie de l'incandescence par le gaz traite, pour la préparation de l'oxyde de thorium, des quantités considérables de monazite (Brésil, Canada, etc.), c'est-à-dire d'un phosphate mixte de thorium, de cérium, de didyme et de lanthane. Les résidus de l'extraction du thorium contiennent les autres terres rares. Ces résidus, qui étaient en grande partie des carbonates, m'ont servi de point de départ.

Je les ai dissous dans l'acide chlorhydrique. La solution des chlorures encore franchement acide a été ensuite précipitée à chaud par l'acide oxalique. Le fer et les métaux communs restent dans la liqueur. Les oxalates de cérium, didyme, lanthane, se séparent à l'état cristallin. On les lave, on les sèche et on les calcine pour les transformer en oxydes. Il reste à extraire de là le cérium pur.

La méthode bien connue de Debray consiste à fondre avec du nitrate de potassium vers 310° les nitrates associés des terres rares. Il se sépare du bioxyde de cérium CeO^2. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle livre le cérium sous la forme d'un composé insoluble dans

presque tous les réactifs et, par là, peu commode à manier. Et comme il n'est pas pur dès la première opération, si l'on veut le ramener à l'état de nitrate pour une fusion nouvelle, il faut se livrer à des opérations très longues.

M. Auer de Welsbach (1) a proposé une autre méthode qui aboutit à la formation du nitrate cérique ammoniacal; ce composé est très soluble, et comme il n'a pas d'analogue parmi la série des terres voisines du cérium, quelques cristallisations suffisent pour le donner à l'état de pureté parfaite. Je vais exposer cette méthode avec les modifications que j'y ai apportées (2).

On pèse les oxydes calcinés qui se présentent sous la forme d'une poudre rouge brique; puis on en prélève un échantillon sur lequel on dose rapidement le cérium par la méthode de titrage volumétrique en liqueur acide, que j'indiquerai plus loin. On sait ainsi, par différence, quelle est la quantité des autres métaux. Comme ils ont des poids atomiques très voisins, on calcule aisément le poids d'acide nitrique concentré nécessaire pour les dissoudre et l'on y ajoute de quoi dissoudre environ le dixième du cérium. Cet acide est alors étendu de son poids d'eau et l'on y projette peu à peu le mélange brun des oxydes.

L'oxyde de cérium pur y serait insoluble; les oxydes associés se dissolvent complètement tant que l'acide est en excès; mais bientôt ils cessent de s'y dissoudre et forment une bouillie claire qui s'échauffe d'elle-même et qu'on maintient à une température voisine de l'ébullition pendant une dizaine d'heures. On agite le plus souvent possible, puis on laisse refroidir.

Il se sépare alors un précipité gélatineux de couleur

(1) *Wien. Sitzungsberichte*, juin 1884.

(2) Je signalerai aussi pour mémoire la méthode indiquée par MM. Wyrouboff et Verneuil. Elle n'était pas encore connue quand j'ai commencé mes expériences. (Voir *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1230; 1897.)

chocolat au fond d'une liqueur améthyste. On décante le liquide qui contient presque tout le didyme et le lanthane, et l'on verse un égal volume d'eau sur le précipité qui est un nitrate basique de cérium encore impur. On agite, on laisse reposer; le liquide garde en suspension une partie du précipité, on le décante tel quel, et l'on recommence la même opération trois ou quatre fois. On a ainsi, finalement, un précipité lavé et des eaux de lavage troubles. A ces eaux de lavage on ajoute du nitrate d'ammoniaque. Elles s'éclaircissent, on réunit tous les précipités et on les dissout à chaud dans une quantité équivalente d'acide nitrique concentré. Dans la liqueur, très brune, il suffit alors d'ajouter peu à peu des cristaux de nitrate d'ammoniaque pour produire un précipité orangé de nitrate cérique ammoniacal $(AzO^3)^4Ce, 2AzO^3AzH^4$.

Au cours de cette préparation, j'ai remarqué que les oxalates précipités en liqueur chlorhydrique retiennent du chlore après calcination. J'ai été conduit ainsi à préparer une classe nouvelle de composés, les oxalochlorures, les oxalobromures et les oxaloiodures des métaux de la cérite (1). Leur description détaillée fera l'objet d'un Mémoire distinct du présent travail.

Le précipité cristallin de nitrate cérique ammoniacal s'accroît beaucoup quand on laisse refroidir la liqueur brune. On le sépare de l'eau-mère, on l'essore à la trompe; puis on le redissout à chaud dans l'acide nitrique étendu, et on le fait cristalliser de nouveau. On arrive ainsi à préparer un sel de cérium pur.

Pour éprouver sa pureté, on en fait une dissolution concentrée que l'on décolore par l'eau oxygénée, et on l'examine au spectroscope. Des traces de didyme se reconnaissent par la bande caractéristique voisine de la raie D. S'il n'y a pas de didyme, on peut être assuré qu'il n'y a pas non plus de lanthane.

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 246; 1898.

Le nitrate cérique ammoniacal est extrêmement soluble dans l'eau aiguisée d'acide azotique. Cette solubilité rend son usage très commode pour les préparations. Ainsi, pour passer de ce composé au nitrate céreux pur, il suffit de précipiter sa dissolution par l'acide oxalique, et de projeter l'oxalate dans de l'acide nitrique bouillant. La liqueur, évaporée jusqu'à ce qu'elle ne perde plus d'acide nitrique donne du nitrate céreux.

La solution du nitrate cérique ammoniacal présente encore un autre avantage : elle se conserve très longtemps à l'état cérique. Cette propriété m'a surtout servi pour les dosages.

Il est d'ailleurs nécessaire, pour la suite de cette étude, que j'indique d'une manière générale comment on peut titrer le cérium contenu dans une dissolution.

II. *Réaction de l'eau oxygénée sur les sels cériques en liqueur acide. Dosage du cérium.* — L'eau oxygénée, qui oxyde les sels de cérium en milieu alcalin, les réduit en liqueur acide (nous avons vu pareil contraste pour les sels de cobalt). Ainsi, quand on verse une liqueur cérique jaune dans l'eau oxygénée, elle se décolore en dégageant de l'oxygène; et, en la faisant couler goutte à goutte, on perçoit très nettement l'instant où la décoloration cesse d'avoir lieu. J'étudierai plus loin cette réaction. Je vais montrer en premier lieu comment je l'ai appliquée au dosage du cérium.

1. Je me suis d'abord assuré qu'il y avait rigoureusement équivalence entre le cérium réduit et l'eau oxygénée détruite. J'ai donc, d'une part, titré par le permanganate de potassium de l'eau oxygénée pure distillée. D'autre part, j'ai dissous dans l'acide nitrique du nitrate cérique ammoniacal pur et j'ai déterminé le poids d'oxyde CeO^2 extrait, par évaporation à sec et calcination, d'un volume connu du liquide; et j'ai trouvé que deux molécules de nitrate cérique ammoniacal se réduisent très exactement au

contact d'une molécule d'eau oxygénée. Si l'on se reporte à la formule

$$2\,CeO^2 = Ce^2O^3 + O$$

on voit que l'oxygène perdu par le sel cérique est égal, ainsi qu'on pouvait le prévoir, à l'oxygène perdu par l'eau oxygénée. C'est ce que l'on peut d'ailleurs vérifier en mesurant le dégagement gazeux.

On peut donc titrer par l'eau oxygénée le cérium cérique contenu dans une dissolution quelconque. Pour titrer le cérium total dans une liqueur, il s'agit de le porter intégralement à l'état cérique.

Cette question n'a jamais été examinée au point de vue analytique. Il semble même qu'aucun chimiste ne se soit occupé de la transformation des solutions céreuses acides en solutions cériques. Seul Gibbs (1) a proposé une méthode purement qualitative pour effectuer cette oxydation. Il applique au cérium la réaction connue du bioxyde de plomb sur les sels de manganèse en liqueur nitrique. D'après lui, on réalise aussi complètement que possible la transformation en portant le sel de cérium dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, en ajoutant un léger excès de bioxyde de plomb et en faisant bouillir. D'ailleurs, préoccupé seulement de la séparation du cérium par cette méthode, Gibbs ne semble pas l'avoir soumise au contrôle de l'analyse. Grâce au titrage par l'eau oxygénée, j'ai pu reconnaître que l'on n'obtient jamais ainsi l'oxydation totale et que les résultats dépendent beaucoup des conditions de l'expérience, et en particulier de l'excès de bioxyde de plomb employé. La méthode ainsi pratiquée serait donc tout à fait défectueuse pour l'analyse. Il m'a suffi de la modifier légèrement pour la rendre très précise :

Il importe d'opérer à froid et d'employer l'acide nitrique concentré. On y verse l'essai de cérium, on ajoute un

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, (3), p. 395; 1864.

excès *quelconque* de bioxyde de plomb. On agite quelques instants, on filtre, et, dans la liqueur jaunie, on fait couler goutte à goutte de l'eau oxygénée jusqu'à la décoloration qu'on perçoit très nettement.

Premier exemple. — On a pris 5^{cc} d'une liqueur de nitrate céreux pur. Par évaporation et calcination, le poids d'oxyde trouvé a été : $CeO^2 = 176^{mgr}$.

a. Sur le même volume de liqueur on fait un essai à chaud avec 1^{gr} de bioxyde de plomb et 40^{cc} d'acide nitrique additionnés de 40^{cc} d'eau. On titre par l'eau oxygénée et l'on détermine ainsi le cérium cérique : $CeO^2 = 150^{mgr}$.

b. Le même essai est répété à froid : $CeO^2 = 163^{mgr}$.

c. On opère à froid avec 40^{cc} d'acide nitrique concentré et, après l'oxydation seulement, on ajoute 40^{cc} d'eau : $CeO^2 = 173^{mgr}$.

d. On opère à froid avec 40^{cc} d'acide concentré et l'on ne le dilue ni avant, ni après l'oxydation : $CeO^2 = 175^{mgr}$.

Deuxième exemple. — On a pris 5^{cc} de nitrate cérique ammoniacal. Par évaporation et calcination, le poids d'oxyde trouvé était : $CeO^2 = 112^{mgr}$.

	mgr
a. Essai direct sur 5^{cc} de liqueur additionnés seulement d'acide nitrique	109
b. Même essai, mais avec addition d'acide nitrique et de bioxyde de plomb	111
c. La même liqueur après décoloration est oxydée de nouveau et de nouveau décolorée	111

Les dosages de cérium se font ainsi très rapidement et avec une grande précision par cette méthode d'analyse.

Applications. — Elle présente surtout un avantage important : elle permet, non seulement de doser le cérium pur, mais encore de *titrer exactement le cérium contenu dans un mélange quelconque de terres rares;* ce problème n'avait pas été résolu jusqu'ici. On pèse un essai des oxydes mélangés, on le dissout dans l'acide nitrique et l'on ajoute à froid un excès de bioxyde de plomb. Le cérium s'oxyde

seul, et il s'oxyde complètement; il suffit donc de décolorer la liqueur par l'eau oxygénée pour connaître la teneur exacte du cérium dans le mélange (1).

Quand les autres terres se trouvent associées au cérium en quantité très faible, le cérium est réputé pur; on voit que la méthode permet alors d'éprouver sa pureté. Si le poids d'oxyde déterminé par pesée directe est égal au poids d'oxyde déterminé par le dosage volumétrique, la pureté du cérium est certaine. Dans mes préparations, il était toujours un peu supérieur; il faut sans doute attribuer cette différence à des traces de thorium.

Les conséquences pratiques de cette méthode peuvent même s'étendre à l'analyse générale. En effet, la liqueur cérique une fois titrée permet à son tour de titrer l'eau oxygénée. Bien mieux, ses propriétés oxydantes sont telles qu'elle pourra servir à doser un réducteur quelconque, et comme *les dosages se font avec la même exactitude en liqueur nitrique et en liqueur sulfurique, concentrée aussi bien qu'étendue*, bien des analyses impraticables par le permanganate deviendront possibles par cette méthode (2). Enfin j'ajouterai un détail qu'il me paraît utile de noter : c'est que la liqueur titrée cérique pourra, sans inconvénient, contenir les autres terres de la monazite. On la préparera donc, au besoin, avec un produit commercial quelconque.

---

(1) Ce dosage est utile dans la préparation du nitrate cérique ammoniacal, ainsi qu'on l'a vu plus haut.

(2) Je citerai comme exemple une analyse d'oxalochlorure. Ayant dissous à froid de l'oxalochlorure de lanthane dans l'acide nitrique concentré, j'avais à doser l'acide oxalique dans cette solution. J'y ai versé un excès de nitrate cérique ammoniacal. Je l'ai abandonnée à froid pendant quelques minutes; l'acide oxalique était détruit. Il ne restait plus qu'à déterminer par l'eau oxygénée l'excès d'oxydant cérique qui n'avait pas réagi. J'ai d'ailleurs pu m'assurer par cette méthode que pendant la durée d'une expérience, même prolongée, l'acide oxalique n'était pas attaqué à froid par l'acide nitrique.

2. La réaction de l'eau oxygénée sur les sels cériques en liqueur acide conduit donc à des conséquences pratiques importantes. Je vais maintenant l'étudier de plus près au point de vue théorique, et montrer qu'en modifiant les conditions on atteint un troisième degré d'oxydation du cérium.

Si la liqueur cérique est très peu acide et si l'on y verse de l'eau oxygénée étendue, on n'arrive pas à faire disparaître la coloration jaune. Elle pâlit d'abord, mais il vient un moment où elle se teinte de rouge en même temps qu'un trouble apparaît dans le liquide. Une addition d'acide suffit d'ailleurs pour qu'il redevienne aussitôt limpide et incolore.

Avec une liqueur cérique plus acide, pareil phénomène peut s'observer encore. Quand on y verse lentement l'eau oxygénée, on voit chaque goutte en tombant former un nuage rouge qui s'entoure bientôt d'une zone incolore et qui disparaît.

Cette anomalie apparente va s'expliquer si nous rappelons quelques faits connus. Clève (1) a trouvé que, si l'on verse dans une solution de cérium un mélange d'eau oxygénée et d'ammoniaque, on précipite un hydrate rouge orangé instable, auquel il attribue la formule CeO^3. Hartley (2) précipite un peroxyde rouge analogue en ajoutant simplement à la solution de cérium étendue ou neutre un mélange d'eau oxygénée et d'acétate d'ammonium. Tout paraît indiquer que c'est bien ce peroxyde qui forme le nuage observé plus haut.

Mais, d'autre part, j'ai pu constater que le peroxyde de cérium recueilli et lavé se dissout dans un sel cérique acide avec dégagement d'oxygène et formation d'un sel céreux. Avec ces données, nous nous expliquons aisément le mé-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XLIII, p. 53
(2) *Philosophical Transactions;* 1884.

canisme de la réduction du nitrate cérique ammoniacal par l'eau oxygénée. La goutte d'eau oxygénée, au moment où elle tombe dans la liqueur cérique, détermine une région où se trouvent un sel ammoniacal de cérium très dilué et de l'eau oxygénée; il s'y produit du peroxyde de cérium. Mais ce peroxyde arrive au contact d'un sel cérique en milieu acide, il réagit alors sur ce sel cérique en dégageant de l'oxygène avec formation d'un sel céreux incolore. On a donc successivement les deux réactions suivantes :

$$CeO^2 + H^2O^2 = CeO^3 + H^2O$$

et

$$CeO^3 + CeO^2 = Ce^2O^3 + O^2,$$

et la résultante finale est bien

$$2CeO^2 + H^2O^2 = Ce^2O^3 + H^2O + O^2.$$

Nous rencontrons ainsi, pour la première fois, un troisième degré d'oxydation du cérium, qui va jouer un rôle important dans la suite de cette étude. Nous sommes, dès à présent, en mesure de le distinguer du degré cérique, par ce fait que le peroxyde de cérium réduit les sels cériques en liqueur acide et qu'il se transforme avec eux en sel céreux. On peut aussi distinguer les trois états du cérium par l'acide sulfurique dilué : un composé céreux donne du sulfate céreux incolore qui ne réduit pas le permanganate de potassium, un composé cérique donne du sulfate cérique jaune, *un composé de peroxyde donne en même temps du sulfate céreux incolore et de l'eau oxygénée qui réduit le permanganate de potassium.*

III. *Dissolutions de cérium dans les carbonates alcalins.* — Clève (1), dans son étude sur les hydrates peroxydés des terres rares, ne distingue pas le peroxyde de cérium de tous les peroxydes instables qu'il a préparés. « Tous ces peroxydes, écrit-il, donnent, quelques minutes après leur

(1) *Loc. cit*

formation, un dégagement d'oxygène en bulles nombreuses. » Il donne d'ailleurs l'analyse de ces peroxydes à l'état humide d'abord, puis à l'état sec, et pour le cérium en particulier l'instabilité est manifeste :

Pour 100 de Ce^2O^3 :	
L'oxygène disponible dans le peroxyde CeO^3 serait de.....	14,6
Trouvé dans le peroxyde à l'état humide....	de 13,71 à 14,6
» » à l'état sec.....	de 5,54 à 6,65

Les expériences que je vais décrire donnent, au contraire, au peroxyde de cérium une place toute spéciale et une importance nouvelle. Je vais démontrer, en effet, la possibilité de peroxyder le cérium en dissolution, et de l'y maintenir à cet état sous une forme stable.

Le principe de mes expériences consiste à porter le cérium en dissolution dans le carbonate neutre de potassium. Je me suis donc occupé d'abord de la solubilité des sels de cérium dans ce réactif.

Elle varie beaucoup avec le degré d'oxydation. Ainsi, quand on verse du nitrate céreux dans du carbonate de potassium concentré, à l'abri de l'air, le carbonate céreux, qui se forme par double décomposition, se dissout très difficilement. Mais, si on laisse accès à l'oxygène, le carbonate précipité rentre peu à peu en dissolution, et, en même temps, la liqueur se colore en jaune, ce qui est le signe d'une oxydation.

Cette oxydation atteint bientôt son terme, ainsi que je le montrerai, et, si le carbonate de potassium est concentré, la liqueur reste jaune. Supposons qu'on y ait laissé un excès de précipité non dissous, et versons de l'eau oxygénée peu à peu. Aussitôt, une coloration d'un rouge sang apparaît, qui devient de plus en plus intense, et qui manifeste la formation d'un composé plus oxygéné que le composé jaune. En même temps, on voit la solubilité du

cérium augmenter, et l'excès de précipité se dissoudre dans la liqueur.

On atteint bientôt une intensité maxima de coloration; puis, tout à coup, une légère addition abaisse très notablement la couleur. La solubilité du cérium diminue aussi, car le liquide ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer un précipité jaune orangé. Une quantité suffisante d'eau oxygénée précipite tout le cérium.

Ainsi, *des quantités croissantes d'eau oxygénée augmentent la solubilité du cérium et accentuent la couleur de ses dissolutions; un excès d'eau oxygénée diminue la solubilité et abaisse la couleur.*

Par ce qui précède, on pouvait prévoir que le nitrate cérique serait plus soluble dans le carbonate de potassium que le nitrate céreux; c'est ce qui arrive, en effet. Pour saturer de nitrate céreux une solution concentrée de carbonate de potassium, il faut la chauffer à 60°. Encore doit-on se garder d'élever la température ou de prolonger la chauffe, car le liquide se troublerait de nouveau. Avec le nitrate cérique ammoniacal, la dissolution se fait à froid et très rapidement, et l'on arrive à dissoudre par litre environ 25^{gr} de bioxyde de cérium pour 600^{gr} de carbonate de potassium.

L'addition ménagée d'eau oxygénée favorise la dissolution du cérium, ainsi que nous l'avons vu. J'ai voulu essayer si, comme pour les sels de cobalt, on augmentait encore la solubilité en portant directement le nitrate cérique dans un mélange d'eau oxygénée et de carbonate de potassium. J'ai donc préparé un pareil mélange, et j'y ai versé lentement le sel de cérium. Il se forme d'abord un précipité orangé très abondant et tout à fait insoluble, puis, si l'on continue de verser le sel de cérium, la couleur s'assombrit brusquement et le précipité gélatineux, qui occupe presque tout le volume du mélange, se fond tout à coup en un liquide rouge sang presque noir.

Ces observations confirment bien ce que nous avons vu plus haut; en effet, le sel de cérium, arrivant dans un excès d'eau oxygénée, y demeure insoluble et forme le précipité orangé clair; puis, la quantité de cérium augmentant peu à peu devient équivalente à l'eau oxygénée qui est mise à son contact. Il entre alors en dissolution dans le carbonate de potassium.

Avec le cobalt nous n'avions pas observé pareil phénomène; un excès d'eau oxygénée ne rendait pas le sel de cobalt insoluble; par contre, elle se détruisait aussitôt au contact de ce sel. Mais il y a encore un caractère commun entre les deux expériences, c'est que la solubilité est, dans les deux cas, considérablement augmentée.

Avec de l'eau oxygénée à 10 volumes, on arrive à mettre en dissolution environ 50^{gr} de bioxyde de cérium par litre pour 300^{gr} de carbonate de potassium. C'est ce mode de préparation que j'ai adopté le plus souvent (1).

Je vais exposer maintenant l'étude de ces oxydations successives.

IV. *Peroxydation des sels de cérium par l'eau oxygénée.* — Tout d'abord, il est bien certain que si l'on opère, à l'abri de l'air, la dissolution du nitrate céreux dans le carbonate de potassium, le cérium se retrouve dans la liqueur à l'état céreux. Ainsi préparée elle est incolore et n'oxyde pas le réactif ferreux. Quant à la dissolution jaune du nitrate cérique ammoniacal dans le carbonate alcalin, elle est réduite par le pyrophosphate ferreux, et l'analyse montre que le cérium y est bien à l'état cérique, et qu'il y demeure inaltéré sous cet état. Il ne reste donc plus qu'à chercher quelle quantité d'oxygène peut fixer cette liqueur cérique par addition d'eau oxygénée.

La couleur donne à ce sujet une première indication.

(1) La solubilité des sels de cérium dans le bicarbonate de potassium est très faible. Je n'en ai pas fait d'étude particulière.

Pour donner une idée de son intensité, je signalerai qu'elle apparaît encore quand la dilution du cérium dans l'eau est de $\frac{1}{250000}$. J'ai même tiré de là un réactif du cérium plus sensible que les réactifs déjà connus (¹).

En dissolvant dans le carbonate de potassium une quantité connue de cérium, et en ajoutant peu à peu l'eau oxygénée titrée jusqu'à ce que la coloration cesse de s'accentuer, on connaîtra une première approximation, par défaut, de l'oxygène fixé sur la liqueur rouge. En continuant d'ajouter l'eau oxygénée, la coloration s'abaisse, et nous avons à ce moment une mesure approchée par excès de la quantité d'oxygène qui s'est fixée pendant la première phase de l'expérience. C'est alors un nouveau composé qui se forme, ainsi qu'on le verra plus loin.

Cette première approximation facilite beaucoup les recherches. A l'aide d'une liqueur titrée de nitrate céreux, et d'une liqueur titrée de nitrate cérique ammoniacal, j'ai préparé des dissolutions variées dans des quantités diverses de carbonate alcalin. J'y ai ajouté un excès d'eau oxygénée, puis je les ai abandonnées pendant plusieurs jours à la température ordinaire, comme j'avais fait pour le cobalt, et j'ai titré de jour en jour la quantité d'oxygène disponible. L'excès d'oxygène disparaît rapidement, et, si la température ne dépasse pas 20°, la quantité d'oxygène fixé peut demeurer constante pendant plusieurs semaines. Elle correspond à la formule CeO^3.

Ainsi se trouve dissous à l'état de combinaison tout à fait stable le peroxyde de cérium instable décrit par Clève.

Je lui donnerai provisoirement le nom d'*oxyde percérique* pour ne rien changer au vocabulaire chimique actuellement en usage. Mais je ferai remarquer qu'on pourrait l'appeler *oxyde cérique*, et qu'alors le nom d'*oxyde*

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 246.

céroso-cérique serait à bon droit rendu au bioxyde qui peut s'écrire

$$Ce^2O^3.CeO^3 = 3CeO^2.$$

V. *Analyses.* — Tous les dosages d'oxygène disponible, dans les expériences qui précèdent, ont été faits à l'aide du pyrophosphate ferreux. Les méthodes anciennes, usitées en pareil cas, eussent consisté à porter le cérium peroxydé dans une solution acide pour y mesurer son pouvoir oxydant. J'ai donc essayé de verser un volume connu de liqueur brune dans un excès de solution sulfurique de sulfate ferreux ammoniacal, puis, de déterminer le reste du réducteur. J'ai trouvé des résultats variables, et beaucoup trop faibles, attestant qu'une quantité considérable d'oxygène avait échappé au sulfate ferreux et s'était dégagée à l'état libre, pendant l'effervescence tumultueuse due au carbonate alcalin.

J'ai obtenu, au contraire, des résultats très concordants et très précis en dosant directement l'oxygène disponible au sein de la liqueur alcaline elle-même par la méthode que j'ai décrite. Le pyrophosphate ferreux sodique réduit instantanément le cérium à l'état céreux quel que soit son degré d'oxydation. On peut faire l'analyse très simplement en versant la solution oxydante dans un excès de réducteur ferreux, puis en dosant par le permanganate le reste de ce réducteur. Voici d'ailleurs le détail d'une opération :

Après l'addition de l'oxydant percérique, la liqueur ferreuse est tantôt limpide et incolore, tantôt troublée par un précipité d'un blanc très pur qui paraît se produire surtout quand le carbonate de potassium est en grand excès.

Le cérium et l'excès de fer y sont tous deux au minimum d'oxydation. Le permanganate de potassium, versé goutte à goutte, ne produit d'abord aucun changement de teinte; puis il vient un instant où l'on saisit très nettement l'apparition d'une coloration jaune; à ce moment l'oxydation

du fer est terminée, celle du cérium commence et la quantité de permanganate qu'on a versée est justement celle qui mesure le reste du réducteur ferreux. Le cérium lui-même a joué le rôle d'indicateur d'oxydation.

On pourrait s'arrêter là, car le dosage de l'oxygène est fini; mais si l'on continue d'ajouter lentement le permanganate, le trouble (s'il y en avait un) disparaît, la coloration jaune s'accentue, marquant ainsi que l'oxydation du cérium céreux se poursuit, et l'on observe bientôt un second virage, moins net, à la vérité, que le premier, mais encore facile à saisir. La coloration, qui était d'un jaune pur, s'assombrit en se teintant de brun. Le degré cérique est alors atteint par la totalité du cérium. Si l'on note à ce moment la quantité de permanganate de potassium qu'on a versée entre les deux virages, elle représente le pouvoir oxydant du cérium total porté seulement à l'état cérique. Une seule expérience, par l'observation de ces deux virages successifs, pourrait donc, au besoin, donner à la fois le dosage du cérium contenu dans une liqueur, et celui de l'oxygène qu'il a fixé.

J'ai signalé ce détail d'expérience pour ce qu'il peut avoir de curieux, et aussi parce qu'on y trouve un moyen de contrôle, ce qui n'est jamais négligeable dans les analyses; mais, en réalité, je n'ai pas eu à en faire usage, le titre du cérium dans mes liqueurs ayant été déterminé à l'avance par le dosage volumétrique spécial que j'ai décrit.

Je consigne ici quelques résultats :

La liqueur titrée de nitrate cérique ammoniacal était telle que 10^{cc} en contenaient 5,4 molécules-milligramme. La liqueur de nitrate céreux était telle que 10^{cc} contenaient 7,5 molécules-milligramme. La liqueur titrée de permanganate contenait $15^{gr},8$ de permanganate par litre, c'est-à-dire $\frac{1}{4}$ d'atome d'oxygène disponible. L'eau oxygénée était à $2^{vol},35$.

α. Essai de la liqueur de nitrate cérique ammoniacal : le dosage volumétrique en liqueur acide donne $10^{cc} = 10^{cc},8$ de permanganate.

On en prend 10^{cc} et on les verse dans du carbonate de potassium, puis on mesure, par le pyrophosphate ferreux, le pouvoir oxydant : permanganate (trouvé), $11^{cc},0$.

a. Préparation et essais d'une liqueur percérique.

Dans 150^{cc} de carbonate de potassium concentré (600^{gr} par litre), on a versé 60^{cc} de nitrate cérique ammoniacal et 200^{cc} d'eau oxygénée; le volume total a été porté à 500^{cc} et dans les différents essais on en a prélevé chaque fois 20^{cc}.

Pour 20^{cc}, le pouvoir oxydant calculé sur la formule CeO^3 est, en permanganate, $7^{cc},8$:

31 déc.	1er janv.	3 janv.	5 janv.	12 janv.	31 janv.
8,0	7,8	7,8	7,8	7,7	7,6

b. Dans 100^{cc} de carbonate de potassium mélangés de 180^{cc} d'eau oxygénée, on verse brusquement 60^{cc} de nitrate cérique ammoniacal. On agite; il reste un léger précipité qui se redissout en une nuit. Volume total : 500^{cc}.

Pour un essai de 20^{cc}, le permanganate calculé est encore 7,8.

2 janvier.	6 janvier.	15 janvier.
7,9	7,9	7,9

c. Dans 100^{cc} de carbonate de potassium, on dissout à 60°, par portions, 25^{cc} de nitrate céreux. On ajoute à la liqueur refroidie 150^{cc} d'eau oxygénée. Volume total, 250^{cc}.

Pour 20^{cc} :

Permanganate calculé..... 8,7

30 déc.	2 janv.	6 janv.	11 janv.	31 janv.
8,7	8,6	8,6	8,6	8,6

VI. *Sur la cristallisation du composé percérique.* — Il est acquis maintenant par ce qui précède que le

peroxyde de cérium CeO^3 existe à l'état de combinaison stable soluble dans les liqueurs de carbonate de potassium. Il reste maintenant à déterminer la nature de cette combinaison. Pour cela, deux moyens se présentent : étudier ses propriétés dans la dissolution même ou bien l'isoler de cette dissolution.

Dans la première voie, je n'ai pas trouvé de résultats qui conduisent à des conclusions certaines. Les liqueurs percériques, très stables à froid quand on les abandonne à elles-mêmes, deviennent très instables quand on les chauffe ou quand on leur ajoute quelque réactif. Au-dessus de 30°, l'action prolongée de la chaleur les décolore peu à peu et détermine le dépôt d'une poudre jaune de carbonate cérique. Tous les réducteurs, si faibles qu'ils soient, amènent lentement, à froid, la même décoloration. L'hypochlorite de sodium la produit plus rapidement, avec dégagement d'oxygène. Enfin la potasse précipite de ces liqueurs un hydrate percérique orangé clair. On voit que ces indications laissent incertaine la nature du composé percérique qui colore les liqueurs brunes, et qu'il était utile de l'isoler. Je vais exposer comment j'y ai réussi.

Quand on évapore les liqueurs percériques à la température ordinaire et aussi lentement que possible, elles laissent déposer d'abord du nitrate de potassium, si elles ont été préparées avec un nitrate; mais, en observant de jour en jour ce dépôt, on voit, au bout de quelque temps, apparaître de petits cristaux rouges isolés, tout à fait différents, par leur forme, des cristaux de nitrate de potassium, qui se déposent en même temps. Si on les extrait du liquide où ils ont pris naissance, on constate qu'ils sont très solubles dans le carbonate de potassium dilué. La solution, très colorée, présente toutes les propriétés de la liqueur primitive. Elle est bien percérique, car une légère addition d'eau oxygénée, au lieu d'accen-

tuer sa couleur, l'atténue et la trouble. Les cristaux rouges contiennent donc bien le composé cherché.

La grande difficulté consiste à séparer à l'état pur ces petits cristaux rouges des cristaux de nitrate de potassium, qui se déposent en même temps et qui s'enchevêtrent avec eux; c'est la remarque suivante qui m'y a conduit.

J'ai dit qu'ils sont extrêmement solubles dans une solution très diluée de carbonate de potassium. Cette solubilité diminue quand la concentration du carbonate alcalin augmente, et si la solution de carbonate de potassium est saturée, elle devient nulle. Au contraire, la solubilité du nitrate de potassium dans les mêmes solutions ne suit pas la même loi; elle s'abaisse peu et elle ne devient pas nulle. Si donc, dans une solution saturée à la fois de cristaux rouges et de nitrate, on ajoute du carbonate de potassium et de l'eau, on peut augmenter assez le volume du liquide pour que la saturation du nitrate cesse, et en même temps augmenter assez la concentration du carbonate alcalin pour que les cristaux rouges se déposent.

Ainsi, pour faire cristalliser les liqueurs percériques, on devra les évaporer lentement à froid, en ayant soin d'extraire le nitrate de potassium à mesure qu'il se dépose; et l'on saisira l'apparition des premiers cristaux rouges. A ce moment, on décantera la liqueur et l'on y ajoutera des quantités ménagées de carbonate de potassium. On déterminera ainsi à volonté la formation rapide ou lente de cristaux rouges purs de nitrate. J'ai pu obtenir de la sorte des cristaux isolés mesurant jusqu'à $\frac{1}{2}$ centimètre de longueur.

M. Dufet a bien voulu les examiner. Je pouvais craindre, en effet, que les cristaux rouges fussent un sel de potassium simplement teinté de cérium par voie de mélange; mais l'examen cristallographique a montré le système triclinique; or aucune des combinaisons qui

pouvaient se former dans la liqueur ne cristallise dans ce système; il est donc tout à fait hors de doute que l'on est bien en présence d'une espèce chimique nouvelle; c'est ce que l'analyse est venue confirmer.

VII. *Propriétés des cristaux rouges. Analyse.* — On peut faire un premier essai qualitatif des cristaux rouges en les traitant par un acide. On dégage du gaz carbonique et de l'oxygène et l'on forme un sel de cérium et un sel de potassium. Il suffit de répéter cet essai sur un poids connu de matière avec de l'acide nitrique concentré et d'ajouter du bioxyde de plomb; on dose le cérium comme nous l'avons vu. On a ainsi un point de départ assuré pour les analyses; c'est-à dire qu'on sait les rapporter à un poids de matière tel qu'il contienne justement un atome de cérium.

Cela fait, j'ai porté le composé rouge à des températures graduellement croissantes. A 110°, il perd toute son eau de cristallisation. Il cesse en même temps d'être transparent et devient jaune orangé (1); mais il n'a pas subi de décomposition, car il se dissout encore dans le carbonate de potassium dilué en donnant une liqueur percérique. *On peut même le porter à 200° pendant plusieurs heures sans qu'il se décompose.* Nous avons donc réalisé un état percérique d'une extraordinaire stabilité.

Au delà, la décomposition commence et, à 380°, on n'a plus qu'une poudre jaune clair où le cérium est à l'état cérique. J'ai étudié de près cette décomposition, et les circonstances en sont curieuses. Les cristaux rouges déshydratés étaient introduits dans un tube relié à la trompe à mercure. Le vide étant fait, on chauffait le tube dans une étuve à limaille de fer et l'on observait le manomètre. Les gaz dégagés étaient ensuite entraînés par la trompe et

(1) Il s'effleurit aussi à la longue dans l'air sec à la température ordinaire.

recueillis dans une éprouvette graduée où l'on en faisait l'analyse.

Vers 230°, les cristaux rouges commencent à subir une perte d'oxygène, lente, mais illimitée. On peut donc, à cette température, par l'action prolongée de la chaleur, dégager tout l'oxygène de peroxydation sans trace d'acide carbonique. On trouve ainsi, par atome de cérium, un atome d'oxygène mis en liberté. Au-dessus de 230°, à mesure que la température s'élève, la perte d'oxygène s'accélère. Vers 300°, un dégagement très lent et illimité de gaz carbonique lui succède; à 360°, on peut le terminer en moins d'une heure. Si l'on note alors le volume de gaz carbonique dégagé, on constate qu'il est double de celui de l'oxygène; ainsi chaque atome de cérium dégage $CO^2 + O$.

Il reste maintenant une poudre jaune clair qu'on peut chauffer jusqu'au rouge sombre sans qu'elle dégage de gaz. Le cérium y est bien à l'état cérique, car elle se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur jaune. Sur cette poudre jaune, j'ai fait deux séries d'essais : les uns pour le gaz carbonique, les autres pour le cérium et le potassium.

J'ai prélevé un échantillon de poudre jaune; je l'ai pesée bien sèche et je l'ai portée dans l'eau, où elle est d'abord restée en suspension. J'ai fait bouillir. Peu à peu, j'ai vu se séparer de la liqueur incolore un hydrate gélatineux jaune pâle. Cet hydrate, séché et calciné au rouge vif, m'a donné le cérium à l'état de bioxyde. En le pesant, j'avais une vérification du premier dosage.

Le liquide filtré est une solution de carbonate neutre de potassium. Un dosage acidimétrique en donne le titre, et pour chaque atome de cérium, on trouve deux molécules de carbonate neutre de potassium.

Sur un autre échantillon de la poudre jaune, j'ai dosé le gaz carbonique par pesée, en le déplaçant par l'acide

sulfurique dans un appareil, d'où il était balayé puis entraîné, après dessiccation, dans des tubes à potasse et à chaux sodée. J'ai trouvé par atome de cérium deux molécules et demie de gaz carbonique, sur lesquelles deux molécules étaient attribuables au carbonate de potassium.

Pour contrôler ces analyses, j'ai dosé également par pesée le gaz carbonique total dégagé par les cristaux rouges eux-mêmes au contact de l'acide sulfurique. J'ai, d'autre part, titré à la fois le cérium et l'oxygène en dissolvant dans le carbonate de potassium dilué un poids connu de cristaux rouges et en soumettant la liqueur à l'action du pyrophosphate ferreux.

Toutes ces analyses ont concordé entre elles et se résument par la formule

$$(CO^3)^3Ce^2O^3,\ 4CO^3K^2,\ 12H^2O;$$

à 110°, il reste $(CO^3)^3Ce^2O^3,\ 4CO^3K^2$;
à 240°, $(CO^3)^3Ce^2O,\ 4CO^3K^2$;
à 360°, $CO^3Ce^2O^3,\ 4CO^3K^2$.

Je consigne ici quelques résultats numériques :

	Calculé pour 100.	I.	II.
Dosage de l'eau.....	16,6	16,5	17

Dosage de cérium évalué en CeO^2, calculé..	26,9
» trouvé en liqueur acide.....	26,7
» » en liqueur alcaline.....	26,8
» » par pesée.....	27

	Calculé.	I.	II.
Dosage du carbonate de potassium...	43,1	42,6	42,4
» de l'oxygène dégagé à 230°...	2,5	2,45	2,40
» de CO^2 dégagé à 360°.....	6,8	6,7	6,7
» de CO^2 dans la poudre jaune.	17	16,3	16,6
» de CO^2 total.....	23,8	23	23,4

VIII. *Sur le carbonate percérique.* — L'importance

de ces cristaux rouges est manifeste. Il ne semble pas, en effet, qu'on ait jamais préparé un carbonate de peroxyde défini et cristallisé; de sorte qu'on ne peut rapprocher le carbonate percérique d'aucun composé analogue connu. Tout au plus pourrait-on songer au percarbonate de potassium, récemment préparé par l'électrolyse à basse température d'une solution concentrée de carbonate de potassium (1). Mais ce percarbonate, très instable, est encore mal connu. On ne sait encore si l'on doit le rattacher au peroxyde de potassium ou à un acide percarbonique (2). Le rapprochement serait donc prématuré, et je n'essayerai aucune comparaison.

Le caractère le plus frappant du carbonate percérique est justement sa grande stabilité. Il est remarquable, en effet, de voir le peroxyde de cérium qui, d'après Clève, perd de l'oxygène à la température ordinaire, engagé dans une combinaison si stable qu'elle résiste jusqu'à 200° à l'action de la chaleur.

La composition de ce carbonate est aussi digne de remarque. Le rapport de l'acide carbonique au cérium serait 3 dans un carbonate neutre du peroxyde CeO^3; il n'est ici, en réalité, que $\frac{3}{2}$, c'est-à-dire précisément égal au rapport de l'acide carbonique au cérium dans le carbonate céreux. Or le carbonate céreux est cristallisé et donne, avec le carbonate de potassium, un sel double cristallisé. Le carbonate cérique n'est pas cristallisé, et je n'ai pas réussi à le faire entrer en combinaison avec le carbonate de potassium. Il semble donc ici que le rapport de l'acide à la base soit un caractère important de la combinaison, et l'ancienne théorie dualistique eût peut-être trouvé sur cet exemple quelque argument nouveau.

Étant données la préparation des cristaux rouges par l'eau

---

(1) *Zeitschrift für Electrochemie*, t. III, p. 137-144.
(2) BACH, *Moniteur de Quesneville*, 1897.

oxygénée et leur formule, où se retrouve celle du carbonate céreux, on pourrait se demander si le carbonate percérique ne résulte pas d'une addition pure et simple d'eau oxygénée à la molécule du carbonate céreux; mais on écartera cette hypothèse en remarquant que le carbonate percérique subsiste, à 200°, avec ses propriétés, alors qu'il a perdu toute l'eau contenue dans sa molécule. L'eau oxygénée n'agit donc que par l'oxygène qu'elle apporte; et je vais en donner une preuve plus certaine encore en préparant les cristaux rouges sans l'intervention de l'eau oxygénée.

IX. *Formation spontanée du carbonate percérique.* — Les liqueurs cériques sont jaunes, et les liqueurs percériques sont d'un rouge brun. Quand on dissout dans le carbonate de potassium du nitrate cérique ammoniacal, la liqueur est jaune; elle reste inaltérée à l'air, comme le montre l'analyse. Si l'on dissout maintenant dans le carbonate alcalin, non plus du nitrate cérique double, mais du nitrate céreux simple, la dissolution devient rapidement jaune, mais en même temps la couche superficielle qui se trouve au contact de l'air prend peu à peu une teinte brune. Ce changement de couleur paraît être le signe d'une peroxydation; il faut donc rechercher si la peroxydation par l'air est possible, et dans quelles conditions.

J'ai fait un grand nombre d'essais sur le nitrate céreux dissous dans le carbonate de potassium. Je vais exposer d'abord les résultats épars tels que les fournit l'expérience. On verra ensuite comment ils s'accordent et s'enchaînent par une explication simple.

1° Tout d'abord, j'ai observé que le degré d'alcalinité de la liqueur modifie beaucoup l'aptitude à la peroxydation. Telle liqueur qui, agitée à l'air, devient brune, reste jaune si on l'a préalablement additionnée d'un peu de potasse dissoute dans le carbonate de potassium; elle reste jaune aussi quand on l'a préalablement saturée de gaz carbonique. *Ainsi la peroxydation du cérium ne peut avoir*

c'est le cas pour le sulfate ferreux ammoniacal. Il faut renoncer à cette hypothèse; car j'ai préparé le nitrate double ammoniacal non plus cérique mais céreux dont on obtient facilement des cristaux magnifiques. J'ai porté sa dissolution dans le carbonate de potassium et j'ai obtenu une liqueur qui s'est peroxydée spontanément à l'air; d'autre part, j'ai préparé le nitrate cérique de potassium. Porté en milieu alcalin, il a donné une liqueur jaune inaltérable. Au contraire, le nitrate céreux potassique a fourni une solution où l'air développait une teinte rouge. La conclusion de ces expériences est celle-ci :

Les solutions céreuses sont seules susceptibles de se peroxyder à l'air; les solutions cériques y restent inaltérables.

Une conséquence nécessaire en résulte :

Le cérium céreux atteint directement l'état peroxydé sans passer par l'état cérique intermédiaire; car s'il y passait, il ne pourrait qu'y demeurer. Cette conséquence est vérifiée par les faits, car on peut obtenir des liqueurs déjà très brunes, où l'oxygène total disponible est encore inférieur à celui qu'indique la formule CeO^2. Ainsi, dès le début de l'oxydation, l'état céreux et l'état percérique coexistent dans la liqueur : telle est l'action directe de l'air sur la solution.

Mais l'expérience montre que ces deux états ne peuvent coexister longtemps. En effet, si l'on prépare isolément une solution céreuse et une solution percérique, et qu'on les réunisse, elles ne tardent pas à réagir et la réaction aboutit finalement à l'état cérique intermédiaire, inaltérable à l'air. Or ceci est justement l'action antagoniste qui limite l'oxydation.

Le mécanisme de l'oxydation va s'expliquer maintenant d'une manière simple.

Mécanisme de l'oxydation. — Quand nous agitons à l'air une solution céreuse, les deux actions opposées sont

aussitôt mises en jeu. Le sel céreux passe directement à l'état peroxydé, mais en même temps une partie du peroxyde formé se réduit au contact de l'excès de sel céreux en formant un sel cérique qui échappe à une peroxydation ultérieure.

Les résultats dépendent alors de la vitesse de ces deux actions : la seconde ne dépend que des conditions de milieu; la première dépend de la surface mise au contact de l'air et de la violence de l'agitation.

Supposons les conditions de milieu choisies de telle sorte que la réduction soit très rapide, le peroxyde se réduit aussi vite qu'il se forme, et l'on ne peut même pas saisir l'apparition de la teinte brune. Tel est le cas des liqueurs concentrées de carbonate de potassium où j'ai vérifié que la réduction est très rapide; mais si la liqueur est plus diluée la vitesse de réduction est plus faible. La vitesse d'oxydation peut la dépasser. Alors au bout de chaque seconde un excès nouveau de composé peroxydé apparaît et persiste dans la liqueur.

Prolongeons l'agitation assez longtemps pour que tout le sel céreux soit transformé; une partie a passé à l'état cérique, une autre est à l'état percérique, et ces deux composés demeurent ensemble dans un état d'équilibre stable. Mais imaginons, au contraire, qu'on interrompe l'agitation avant la transformation complète du sel céreux. Alors l'état céreux et l'état percérique coexistent encore dans la liqueur; si la surface de contact avec l'air est faible, l'action réductrice devient alors prédominante, et l'on voit la couleur percérique s'atténuer peu à peu jusqu'à ce que tout le sel céreux ait réagi. Alors seulement l'état de la liqueur est définitif. La liqueur est *vieillie* et impropre à une peroxydation nouvelle.

On me permettra d'insister sur l'importance de ces faits. C'est le premier exemple où l'on puisse se rendre

compte aussi nettement du mécanisme d'une oxydation lente. Grâce aux colorations diverses qui illustrent pour ainsi dire le phénomène, et à des conditions de milieu qui donnaient au composé percérique quelque stabilité, nous avons pu saisir la formation du peroxyde et démontrer cette loi :

En liqueur alcaline, les sels céreux ne peuvent atteindre directement l'état cérique; ils le dépassent d'abord et le degré supérieur d'oxydation est l'état transitoire par où ils doivent nécessairement passer pour arriver finalement au degré d'oxydation moyen.

Cette loi est tout à fait frappante. Nous n'avons là, il est vrai, qu'un exemple particulier d'oxydation lente. Mais cet exemple paraît être de nature à éclairer un grand nombre de phénomènes analogues. Dans l'oxydation lente des matières organiques, on voit très souvent apparaître de l'eau oxygénée. Mais on n'a pu jusqu'ici que constater sa présence simultanément avec celle du produit final de l'oxydation. On n'a pas étudié les phases successives du phénomène, et pour en reconstruire l'ordre on a dû recourir à des hypothèses. L'exemple du cérium donne quelque vraisemblance à l'une d'elles qui a été émise par M. Bach (1). La matière organique en s'oxydant à l'air donnerait d'abord un peroxyde, et c'est ce peroxyde qui, réagissant ultérieurement sur la matière encore inaltérée, donnerait à la fois de l'eau oxygénée et le produit final de l'oxydation.

En Chimie minérale, on n'avait pas encore observé la formation spontanée, à froid, par voie humide, et sous la seule action de l'air, d'un composé peroxydé capable de donner de l'eau oxygénée au contact des acides ; mais, que l'on considère le domaine extraordinairement restreint de circonstances qu'il nous a fallu choisir pour l'observer ;

(1) *Moniteur de Quesneville*, 1897.

qu'on ajoute à cela, qu'il nous aurait probablement échappé si la coloration intense du carbonate percérique ne le rendait visible. On comprendra aisément alors que pour les métaux dont les solutions sont incolores, de pareils phénomènes n'aient pas encore été décelés.

Dans ce qui précède, j'ai conclu de la coloration rouge brun à l'existence du carbonate percérique. Je ne me suis pas contenté de ce caractère, et j'ai voulu établir d'une manière certaine l'identité entre les liqueurs percériques préparées par l'action de l'air, et celles que donne l'eau oxygénée. J'ai donc oxydé une solution céreuse aussi fortement que possible par une agitation violente et prolongée; je l'ai ensuite évaporée lentement à la température ordinaire, et j'y ai vu se déposer des cristaux rouges. Ils étaient, il est vrai, en petite quantité, mais isolés, très nets, et exactement pareils à ceux que j'ai décrits plus haut; ainsi *le carbonate percérique double cristallisé peut se former sans l'intervention de l'eau oxygénée, et sous la seule action de l'air.*

X. *Action de l'eau oxygénée sur les liqueurs percériques.* — Clève préparait par l'eau oxygénée un hydrate peroxydé instable auquel il donnait la formule CeO^3. Nous atteignons à présent ce degré d'oxydation par la seule action de l'air et sous l'aspect d'un composé cristallisé dont la formation atteste bien qu'il est stable; ce composé dissous dans le carbonate de potassium dilué nous donne les liqueurs percériques brunes.

Ainsi, en toute logique, nous préparons maintenant les liqueurs percériques sans l'intervention de l'eau oxygénée, et si nous voulons essayer son action, c'est sur les liqueurs percériques déjà préparées que nous devons la faire réagir; elle réagit, en effet, et nous allons voir qu'il existe encore un degré supérieur d'oxydation que Clève n'avait pas entrevu.

J'ai décrit plus haut les phénomènes qu'on observe en

versant de l'eau oxygénée peu à peu dans une dissolution alcaline de cérium. La solubilité du sel de cérium et l'intensité de la coloration augmentent d'abord jusqu'à ce qu'on ait atteint le degré percérique; mais, à ce moment, une addition très légère d'eau oxygénée abaisse la couleur, et la liqueur ne tarde pas à se troubler en laissant déposer un précipité orangé sans qu'il se dégage de bulles gazeuses. C'est là le signe certain d'une fixation nouvelle d'oxygène par le cérium.

En effet, supposons qu'on ajoute une quantité d'eau oxygénée insuffisante pour précipiter tout le cérium. Avant de se troubler, la liqueur présente dans toutes ses parties une composition uniforme et le rapport de l'oxygène au cérium y est plus grand que $\frac{O^3}{Ce}$; puis la liqueur se trouble et un précipité se dépose. La partie qui surnage le précipité reste colorée et claire. C'est qu'elle ne contient pas d'eau oxygénée en excès; c'est que le rapport de l'oxygène au cérium n'y est pas supérieur à $\frac{Ce}{O^3}$. Or il n'y a pas eu de départ d'oxygène. Donc il faut bien que tout l'excès d'oxygène apporté par l'eau oxygénée se retrouve dans le précipité. Donc, enfin, le précipité est tel que le rapport de l'oxygène au cérium y est plus grand que dans l'oxyde CeO^3.

Ce précipité contient du cérium, de l'oxygène et de l'acide carbonique; il est très instable; dès qu'on essaye de le laver, il dégage des bulles d'oxygène nombreuses; il ne faut donc pas songer à l'analyser directement. Mais on peut déterminer sa formule probable. Prenons une liqueur percérique titrée et mesurons la quantité d'eau oxygénée qui est exactement nécessaire pour précipiter tout le cérium contenu dans la liqueur. Puisque tout l'oxygène qu'elle apporte se fixe sur le précipité, et que ce précipité contient tout le cérium, nous pouvons connaître sa composition.

J'ai fait une série d'essais avec une liqueur percérique titrée. Le cérum y était bien exactement à l'état percérique, car elle était préparée par dissolution directe des cristaux rouges dans le carbonate de potassium dilué. D'un essai au suivant j'augmentais légèrement la dose d'eau oxygénée. J'attendais que le précipité se déposât, et je filtrais. J'ai ainsi atteint un essai où la liqueur filtrée était incolore. A ce moment j'avais ajouté à la liqueur percérique les deux tiers de l'oxygène disponible qu'elle contenait d'abord. La même expérience répétée plusieurs fois a donné le même résultat. La formule probable du nouvel oxyde de cérium est donc voisine de CeO^4.

On comprendra que je ne donne pas, pour le moment, cette formule comme définitive; mais ce qui est certain, c'est que, grâce à ce dissolvant particulier, le carbonate de potassium dilué, qui donne tant de stabilité au peroxyde CeO^3, nous pouvons atteindre un degré d'oxydation supérieur encore à celui-là.

En voici une preuve nouvelle : j'ai recueilli et lavé rapidement le précipité orangé et je l'ai porté dans une solution de carbonate de potassium; on le voit alors perdre de l'oxygène par bulles. A mesure qu'il perd de l'oxygène, il rentre en dissolution, et cette dissolution est bien une liqueur percérique, car elle dépose des cristaux rouges; ainsi le précipité orangé revient à l'état percérique, et il n'y revient qu'en perdant de l'oxygène.

Je cite surtout cette expérience parce que j'en ai tiré un nouveau procédé de préparation des cristaux rouges : c'est le plus commode, et c'est celui qui donne les meilleurs résultats. On verse dans une solution de carbonate de potassium un excès d'eau oxygénée et l'on y ajoute du nitrate cérique ammoniacal; on agite, on sépare le précipité orangé, on le lave, et on le porte dans un cristallisoir où on le recouvre d'une solution concentrée de carbonate de potassium pur; il perd alors de l'oxygène. Le carbonate

percérique tend à se reformer, et comme il est peu soluble dans cette liqueur, on le voit bientôt apparaître en cristaux rouges, qui grandissent peu à peu aux dépens du précipité et qui atteignent jusqu'à un demi-centimètre de longueur; il suffit de les extraire du liquide et de les essuyer pour les avoir à l'état de pureté.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de la peroxydation du cérium. Il est démontré à présent qu'il existe en liqueur alcaline quatre degrés d'oxydation du cérium : Ce^2O^3, CeO^2, CeO^3, et, probablement CeO^4. Les trois premiers oxydes donnent des carbonates solubles dans le carbonate de potassium, et le dernier, un carbonate insoluble. Il me semble qu'on ne pourra pas commodément leur conserver les noms qui sont actuellement en usage. L'existence du nouvel oxyde rend plus nécessaire la réforme de langage que j'indiquais plus haut. Ce^2O^3 serait l'oxyde céreux. CeO^2 reprendrait à juste titre le nom d'*oxyde cérosocérique* puisqu'il peut se former réellement, ainsi que nous l'avons vu, par la réaction de CeO^3 sur Ce^2O^3. CeO^3 serait l'oxyde cérique, et CeO^4, l'oxyde percérique.

RÉSUMÉ.

Les résultats nouveaux acquis au cours de cette étude peuvent se classer en deux groupes : 1° méthodes d'analyse; 2° réactions oxydantes et composés peroxydés.

I. Principales méthodes d'analyse. — 1° J'ai appliqué les propriétés du pyrophosphate de sodium pour étendre aux milieux alcalins l'usage des sels ferreux comme réducteurs, et du permanganate comme oxydant. *J'ai déduit de là une méthode générale d'analyse en liqueur alcaline par oxydation et réduction.*

2° J'ai décrit deux méthodes pour le dosage du cobalt : la première s'applique seulement aux sels de cobalt pur,

c'est un procédé nouveau d'électrolyse ; la seconde permet de révéler des traces de cobalt dans le nickel et d'estimer rapidement, avec précision, par un titrage volumétrique, soit le cobalt pur, soit le cobalt associé au nickel et au fer.

3° J'ai fait connaître une méthode volumétrique précise pour titrer par réduction en liqueur acide, le cérium pur ou associé aux autres terres rares ; et j'ai indiqué les applications possibles de la liqueur cérique à l'analyse générale.

II. Réactions oxydantes et composés peroxydés. — *Cobalt.* L'usage du réducteur ferreux alcalin (1°) m'a permis d'analyser pour la première fois la réaction de l'eau oxygénée sur les sels de cobalt dissous dans le bicarbonate de potassium.

J'ai d'abord déterminé la formule de l'oxydation, et montré que le cobalt se trouve dans les liqueurs vertes à l'état cobaltique Co^2O^3.

La mesure du dégagement de gaz carbonique qui accompagne l'oxydation donne ensuite une indication plus complète sur la formule du composé vert.

Cérium. Du cobalt, exemple simple d'oxydation, j'ai passé au cérium, exemple plus complexe que j'ai étudié par la même méthode.

1° Les solutions de cérium dans le carbonate de potassium ont été préparées pour la première fois ; on y retrouve d'abord le cérium à l'état céreux Ce^2O^3, puis à l'état cérique CeO^2.

2° L'action de l'eau oxygénée fournit des liqueurs percériques stables, et leur formule d'oxydation correspond à l'oxyde instable CeO^3 indiqué par Cléve.

3° Les liqueurs percériques laissent déposer des cristaux rouges qui sont un carbonate percérique double, résistant jusqu'à 200° à l'action de la chaleur.

C'est le premier carbonate de peroxyde que l'on ait obtenu à l'état défini et cristallisé.

4° Il est possible de se placer dans un domaine extrêmement restreint de circonstances tellement choisies que ce carbonate percérique prenne naissance, spontanément, à froid, sous la seule action de l'air. Ce carbonate percérique produit de l'eau oxygénée au contact des acides. *C'est la première fois que l'on voit un tel peroxyde se former dans de pareilles conditions.*

5° J'ai décrit le mécanisme de l'oxydation lente des sels céreux :

En liqueur alcaline, l'état cérique n'est pas un stade intermédiaire de passage entre l'état céreux et l'état percérique. Au contraire, les sels céreux atteignent directement l'état percérique et ce degré supérieur d'oxydation est le stade intermédiaire par où ils doivent nécessairement passer pour arriver finalement au degré d'oxydation moyen. Cet exemple est de nature à éclairer d'autres phénomènes d'oxydation lente encore mal connus.

6° L'eau oxygénée agissant sur les liqueurs percériques donne un quatrième degré d'oxydation, dont la formule, encore incertaine, paraît être CeO^4.

NOUVELLE MÉTHODE DE MESURE DES DURÉES INFINITÉSIMALES. ANALYSE DE LA DISPARITION DES PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-OPTIQUES.

PAR MM. H. ABRAHAM ET J. LEMOINE.

I. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Des méthodes de mesure du temps, applicables à des durées de plus en plus courtes, ont été successivement

imaginées pour l'étude de la propagation du son, de la lumière et des ondes électriques. La méthode de la photographie sur plaque mobile et celle du miroir tournant sont les plus sensibles; il est aisé, néanmoins, de montrer leur insuffisance quand il s'agit, comme nous le voulons, d'apprécier des temps de l'ordre du milliardième de seconde (1).

La photographie instantanée sur plaque mobile est bien loin de donner la sensibilité voulue. Si, par exemple, la plaque était portée par un projectile animé d'une vitesse de 1000^{m} par seconde, son déplacement ne serait que de 1 micron en $\frac{1}{1000}$ de μs (1). Une preuve expérimentale indirecte de l'insuffisance de la photographie pour l'analyse de la décharge électrique résulte du reste des expériences de Boys (2). Cet expérimentateur s'est en effet servi de la lumière de l'étincelle pour faire la photographie instantanée d'une balle de fusil en mouvement. Or la balle apparaît sur le cliché avec un contour parfaitement net; elle ne s'est donc pas déplacée sensiblement pendant la durée de l'étincelle.

Le miroir tournant permettra d'aller plus loin, tout en restant encore en dessous du résultat demandé. Prenons comme exemple le miroir utilisé par Foucault pour mesurer la vitesse de la lumière. Ce miroir tournait à la vitesse de 800 tours par seconde. En $\frac{1}{1000}$ de μs le rayon réfléchi ne décrivait donc qu'un angle de $2''$. D'autre part le diamètre du miroir était de 14^{mm}; le pouvoir séparateur ne dépassait donc guère $10''$. Le rapprochement de ces deux nombres montre qu'il était difficile d'atteindre le $\frac{1}{1000}$ de μs avec ce miroir. Nous en avons d'ailleurs encore la preuve expérimentale par les mesures mêmes de

(1) Pour la commodité de l'écriture, nous représenterons le *millionième* de seconde par le symbole μs.

(2) Boys, *Nature. Journal of science*, t. XLVII, p. 415 et 440; 1893.

Foucault. Le temps à mesurer était d'environ $\frac{1}{10}$ de μs et l'erreur relative de l'expérience approche de $\frac{1}{100}$.

On pourrait, il est vrai, dépasser le résultat de Foucault en augmentant le diamètre du miroir et sa vitesse de rotation, mais il semble actuellement impossible d'obtenir une sensibilité 10 fois plus grande.

La méthode que nous avons employée repose sur un principe entièrement différent qui est le suivant :

Une durée infinitésimale peut être déterminée par la mesure de l'espace que parcourt la lumière pendant cette durée elle-même.

On peut, par exemple, chercher expérimentalement quelle longueur doit avoir le chemin suivi par un train d'ondes lumineuses émises au début du phénomène étudié, pour que ce flux de lumière n'arrive aux appareils d'observation qu'après l'extinction du phénomène.

On comprend immédiatement l'immense avantage qu'il y a à remplacer les mobiles précédents, plaque photographique ou miroir tournant, par l'onde lumineuse. Si l'on veut encore mesurer le $\frac{1}{1000}$ de μs, on devra faire parcourir à la lumière un espace de 30^{cm}. C'est une longueur relativement considérable, que l'on pourra mesurer avec toute la précision que l'on voudra. Il n'y a pour ainsi dire aucune limite à la sensibilité de la méthode : c'est par l'application de ce même principe que de la mesure des longueurs d'ondes, on a déjà déduit la valeur de la période des vibrations lumineuses, laquelle n'est pourtant que de $\frac{1}{500000000}$ de μs.

Avant d'arriver à la description des expériences pour lesquelles nous avons eu à appliquer cette méthode, nous exposerons les procédés accessoires que nous avons dû adopter pour donner à nos mesures une précision suffisante.

Les phénomènes à variations rapides, comme les décharges électriques, ne peuvent être analysés que par des

sources de lumière dont l'intensité varie au moins aussi vite, comme il arrive pour l'étincelle électrique. Mais l'observation serait pénible et peu précise avec une étincelle isolée; il faut répéter les décharges à intervalles très rapprochés. Nous avons été conduits à utiliser dans ce but la *décomposition d'un courant à haut voltage en une succession de décharges disruptives*, autrement dit, le *fractionnement de l'étincelle* déjà étudié par l'un de nous (¹) et que nous rappellerons en premier lieu.

Nous indiquerons ensuite la *méthode photométrique* qui nous sert pour les mesures de biréfringence et de polarisation rotatoire et l'interprétation un peu délicate des nombres que l'on obtient.

Nous pourrons alors montrer que la polarisation rotatoire et le phénomène de Kerr *suivent sans retard* les variations du champ électrique, ce qui est l'objet principal de ce Mémoire.

Nous terminerons en montrant que l'expérience principale nous fournit des renseignements intéressants sur le régime de l'étincelle et en indiquant sommairement quelques autres applications de la méthode que nous avons employée.

II. — Fractionnement de l'étincelle.

L'emploi des transformateurs est le moyen habituel pour obtenir des courants à haut voltage dans les laboratoires qui n'ont pas plusieurs milliers d'accumulateurs à leur disposition; notre transformateur n'est autre qu'une bobine de Ruhmkorff grand modèle. Le primaire reçoit le courant d'un alternateur donnant 25 périodes par seconde, et le secondaire fournit facilement 60 000 volts. Une machine électrostatique donnerait assurément la même diffé-

(¹) H. Abraham, *Comptes rendus de l adémie des Sciences*, t. CXXVIII, p 991; 1899.

rence de potentiel, mais elle n'aurait qu'une puissance insignifiante, tandis que ce transformateur peut absorber 1 ou 2 kilowatts avec un rendement de 70 pour 100. Il faut prendre garde seulement qu'aucune précaution n'ayant été prise pour assurer le refroidissement, l'isolant du secondaire finirait par fondre si l'on faisait fonctionner l'appareil pendant plusieurs heures à ce régime.

Quand on fait communiquer les extrémités du secondaire avec un *déflagrateur*, on obtient, entre ses pôles, une véritable flamme, peu éclairante, silencieuse, se déformant comme la flamme d'une bougie sous l'influence d'un faible courant d'air. Elle paraît permanente, mais le miroir tournant montre qu'elle s'éteint et se rallume immédiatement à chaque renversement du courant.

L'apparence du phénomène change si l'on place un condensateur de grande capacité en dérivation sur les pôles de l'étincelle. La flamme est remplacée par un trait blanc éblouissant, mais elle reparaît quand on diminue la capacité du condensateur ou quand on augmente l'intensité du courant. Si, alors, on envoie sur cette flamme un courant d'air suffisamment énergique, on retrouve le trait brillant précédent.

Le miroir tournant montre que ce trait brillant est constitué par une série d'étincelles dues à une succession de décharges disruptives du condensateur. Ce *fractionnement* de l'étincelle peut être dit *spontané* quand il est produit par la seule action du condensateur; si on l'obtient, au contraire, au moyen d'un courant d'air, c'est le *fractionnement par soufflage*.

La *fig.* 1 est une photographie en vraie grandeur d'étincelles fractionnées séparées par le miroir tournant. Nous remarquerons que les étincelles successives se ressemblent peu quand on emploie, comme dans le cas actuel, de grosses capacités et un voltage élevé (60000 volts). Malgré cela, elles se succèdent à intervalles normaux,

comme le montre la répartition régulière des images de leurs points d'attache sur les pointes du déflagrateur.

Fig. 1.

Dans la *fig.* 2 les étincelles deviennent bien identiques. La distance explosive est moins grande. Le nombre des étincelles a changé. Dans le premier cas, il était de 5 par

Fig. 2.

demi-période, c'est-à-dire 250 par seconde. Dans la seconde figure, on en trouve 20 par demi-période, c'est-à-dire 1000 par seconde. Nous avons le plus souvent, dans la suite, opéré avec 5000 étincelles par seconde. Cette répé-

tition très fréquente des phénomènes étudiés rend les mesures plus faciles et beaucoup plus précises qu'avec une étincelle isolée. Bien entendu, la sensation perçue par l'œil est celle d'une lumière continue, à cause de la persistance des impressions lumineuses.

Si l'on ne tient pas compte des effluves ou des aigrettes qui peuvent se produire, l'explication du fractionnement de l'étincelle par le condensateur est très simple. Entre deux étincelles consécutives, c'est-à-dire, en moyenne, pendant $\frac{1}{5000}$ de seconde, la charge du condensateur croît proportionnellement au temps, ou à peu près, jusqu'à une valeur maxima qui est le potentiel explosif du déflagrateur. L'étincelle éclate alors; la différence de potentiel retombe brusquement à zéro pour reprendre aussitôt sa marche ascendante et donner bientôt une nouvelle étincelle. Ces décharges disruptives successives sont équivalentes au courant induit : débitées d'une façon continue par le transformateur, les charges s'accumulent transitoirement dans le condensateur et sont libérées successivement à chaque étincelle.

L'expérience confirme bien cette manière de voir. Les étincelles sont, en effet, moins nombreuses quand on augmente la capacité du condensateur ou la longueur de l'étincelle; leur fréquence est exactement proportionnelle à l'intensité du courant, et le phénomène se maintient régulier dans de larges limites de stabilité tant que le soufflage est suffisant pour empêcher la flamme de se rétablir. Quant à ce soufflage, il n'a sans doute d'autre rôle que d'entraîner loin du déflagrateur l'air modifié par chaque étincelle et dans lequel le potentiel explosif serait plus faible que dans l'air neuf.

Signalons, enfin, la différence profonde de la période de charge et de la période de décharge. Les variations de la différence de potentiel en fonction du temps sont représentées dans la *fig.* 3. Les portions montantes AB corres-

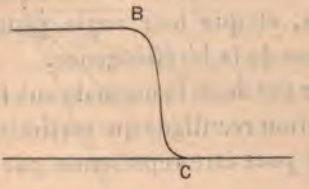
pondent à des durées de $\frac{1}{5000}$ de seconde, mais les chutes BC s'effectuent en des temps de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de μs, et,

Fig. 3.

avec la même échelle, elles sont représentées par des verticales.

Pour en voir le détail, il faut que le $\frac{1}{100}$ de μs soit représenté par plusieurs millimètres sur l'axe des temps, comme dans la *fig.* 4. Mais alors les courbes montantes,

Fig. 4.



dont on ne voit que les extrémités, vont paraître horizontales, tant en B avant la chute qu'en C après la fin de la décharge.

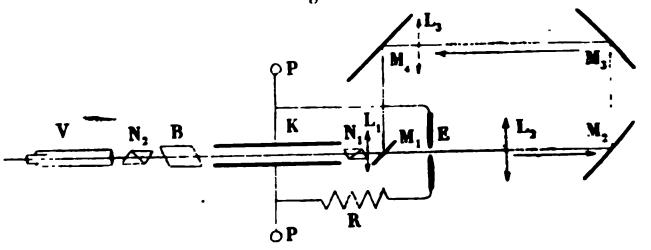
III. — Mesure de la biréfringence. Méthode photométrique [1].

Supposons qu'il s'agisse de mesurer la biréfringence que prend un diélectrique transparent, qui sera plus tard le sulfure de carbone, quand on y crée un champ électrique. Ce diélectrique est placé entre les deux lames d'un condensateur K, lesquelles communiquent avec les pôles E du déflagrateur (*fig.* 5). Un nicol N_1 dont la section principale fait un angle de 45° avec la direction du champ,

[1] Mascart, *Optique*, t. II, p. 166.

polarise la lumière qui va traverser le diélectrique. A la sortie, le biréfringent B, dont la section principale est parallèle à celle de N_1, fournit deux images. On les observe

Fig. 5.



avec un viseur V à travers le nicol N_2 que l'on oriente de façon à amener ces deux images à l'égalité. Nous allons établir qu'il existe deux positions du nicol donnant l'égalité des images, et que leur angle peut être considéré comme la mesure de la biréfringence.

Prenons pour axe des x la normale aux lames du condensateur. La vibration rectiligne qui sortirait de ce condensateur non chargé peut être représentée par les composantes

$$x = a \sin \omega t,$$
$$y = a \sin \omega t.$$

Quand le phénomène de Kerr se produit, cette vibration devient elliptique et ses composantes, qui présentent alors une différence de phase δ, sont

$$x = a \sin(\omega t + \delta),$$
$$y = a \sin \omega t.$$

Le biréfringent fournit deux vibrations polarisées dans les azimuts à 45° : Ox' et Oy' :

$$x' = \frac{a}{\sqrt{2}} [\sin(\omega t + \delta) - \sin \omega t],$$

$$y' = \frac{a}{\sqrt{2}} [\sin(\omega t + \delta) + \sin \omega t],$$

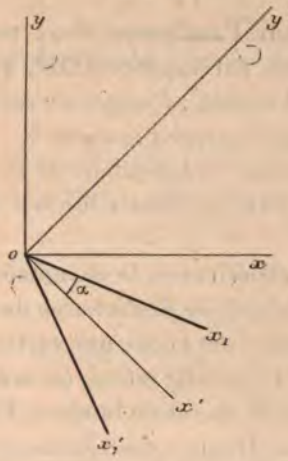
ou bien

$$x' = a\sqrt{2}\sin\frac{\delta}{2}\cos\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right),$$

$$y' = a\sqrt{2}\cos\frac{\delta}{2}\sin\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right).$$

On oriente le nicol N_2 dans un azimut Ox_1 (*fig.* 6)

Fig. 6.



faisant un angle α avec l'azimut Ox' du biréfringent. Les deux faisceaux qui émergent de l'analyseur sont donc formés de vibrations X et Y représentées par les expressions

$$X = a\sqrt{2}\cos\alpha\sin\frac{\delta}{2}\cos\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right),$$

$$Y = a\sqrt{2}\sin\alpha\cos\frac{\delta}{2}\sin\left(\omega t + \frac{\delta}{2}\right).$$

Et la mesure consiste à choisir α de manière que les deux images aient même intensité.

Si l'étincelle était de durée assez courte pour que la différence de phase δ pût être considérée comme constante

pendant la durée de l'action lumineuse, les intensités des deux images seraient égales lorsque X et Y auraient même amplitude, ce qui aurait lieu pour

$$\operatorname{tang}^2\alpha = \operatorname{tang}^2\frac{\delta}{2},$$

c'est-à-dire pour

$$\alpha = \pm\frac{\delta}{2}.$$

Il existerait, pour l'analyseur, deux orientations Ox_1 et Ox'_1, symétriques par rapport à Ox', qui amèneraient les deux images à l'égalité : *l'angle de ces deux positions du nicol mesurerait le retard optique* δ.

Et ce résultat serait indépendant de a, c'est-à-dire de la manière dont l'éclat de l'étincelle varie en fonction du temps.

Mais, dans nos expériences, le phénomène de Kerr sera observé pendant la période de décharge du condensateur; la différence de phase δ aura donc une variation très rapide. D'autre part, c'est l'étincelle même, où se décharge le condensateur, qui sert de source de lumière. Pendant la durée de la décharge, l'amplitude a des vibrations lumineuses de l'étincelle ne sera pas non plus constante. Que signifie, dans ces conditions, l'égalité d'éclat des deux images? Pour le voir, intégrons, dans chacune des deux images, les quantités totales de lumière qui pénètrent dans l'œil. Pendant le temps élémentaire dt, ces quantités de lumière sont respectivement proportionnelles à

$$a^2\cos^2\alpha\sin^2\frac{\delta}{2}\,dt,$$

$$a^2\sin^2\alpha\cos^2\frac{\delta}{2}\,dt.$$

Comptons les temps à partir de l'époque à laquelle le flux lumineux, venant de l'étincelle, commence à passer

dans le diélectrique. Si nous désignons par θ la durée totale de l'étincelle, l'intégration devra être faite entre les limites o et θ. Les deux impressions reçues par l'œil sont donc représentées par

$$\cos^2\alpha \int_0^\theta a^2 \sin^2\frac{\delta}{2}\,dt,$$

$$\sin^2\alpha \int_0^\theta a^2 \cos^2\frac{\delta}{2}\,dt,$$

et l'angle α correspondant à l'égalité des images est donné par la formule

$$\frac{\sin^2\alpha}{\cos^2\alpha} = \frac{\displaystyle\int_0^\theta a^2 \sin^2\frac{\delta}{2}\,dt}{\displaystyle\int_0^\theta a^2 \cos^2\frac{\delta}{2}\,dt}$$

ou bien

$$\sin^2\alpha = \frac{\displaystyle\int_0^\theta a^2 \sin^2\frac{\delta}{2}\,dt}{\displaystyle\int_0^\theta a^2\,dt}.$$

Mais, dans cette fraction, le numérateur et le dénominateur sont respectivement la somme des numérateurs et des dénominateurs des fractions élémentaires

$$\frac{a^2 \sin^2\frac{\delta}{2}\,dt}{a^2\,dt} = \sin^2\frac{\delta}{2};$$

il en résulte que l'on peut écrire

$$\sin^2\alpha = \sin^2\frac{\delta_m}{2},$$

δ_m étant une certaine valeur moyenne comprise entre la plus grande et la plus petite des valeurs de δ.

Nous pouvons donc encore dire, dans le cas général,

que *l'angle* 2α *des deux positions du nicol mesure l'effet Kerr moyen pendant la durée du passage de la lumière de l'étincelle dans le condensateur.*

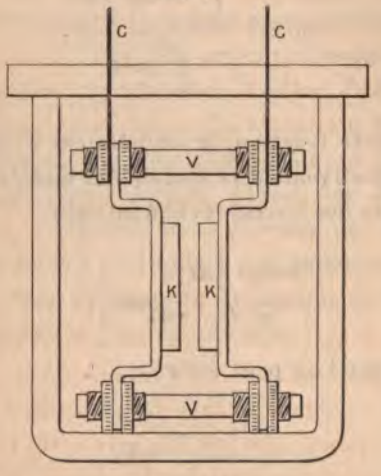
Ajoutons enfin que les effets électro-optiques que nous avons étudiés ont une dispersion notable. Les images que l'on observe dans le viseur sont colorées. On évite cet inconvénient en plaçant en avant du viseur une cuve à faces parallèles, contenant de l'eau céleste qui ne laisse passer qu'un bleu suffisamment pur.

IV. — Disparition rapide du phénomène de Kerr.

La combinaison des dispositifs décrits dans les Chapitres précédents nous a permis d'étudier la disparition rapide du phénomène de Kerr dans le sulfure de carbone.

Le condensateur (*fig.* 7) est formé de deux lames de

Fig. 7.



laiton parallèles K, de 18^{cm} de longueur, $0^{cm},45$ d'épaisseur et 3^{cm} de hauteur. L'intervalle qui les sépare est de $0^{cm},3$. Quatre baguettes de verre V scellées dans des garni-

tures métalliques filetées servent à réunir et à régler les deux lames. Cet appareil est immergé dans le sulfure de carbone que contient une cuve parallélépipédique en verre. Les bouts de la cuve situés en face des extrémités du condensateur sont dressés et parallèles. On y a pratiqué deux ouvertures circulaires en regard l'une de l'autre, non représentées sur la figure, que l'on a fermées par des glaces. Le couvercle de la cuve, en glace épaisse, est traversé par deux gros fils de cuivre C qui permettront la charge du condensateur.

La *fig.* 5 représente la disposition d'ensemble des appareils. Les pôles P du transformateur sont reliés, d'une part, aux armatures du condensateur K et, d'autre part, aux électrodes du déflagrateur qui fournit l'étincelle éclairante E. Dans le circuit de décharge on peut, s'il y a lieu, intercaler une résistance convenable R. Le déflagrateur est formé de deux tiges de laiton de $0^{cm},7$ de diamètre, taillées en pointes légèrement arrondies. L'étincelle est fractionnée par le jeu d'une petite machine soufflante. Cette étincelle est placée au foyer de la lentille L_1, de 3^{cm} de distance focale, qui peut envoyer directement au condensateur un premier faisceau de lumière. Le chemin parcouru par la lumière est alors réduit à sa valeur minimum qui est de 20^{cm}.

Le reste de l'appareil a pour objet de faire parcourir à la lumière de l'étincelle un chemin variable à volonté avant de la ramener dans la cuve, ce qui est précisément le principe de la méthode de mesure. A cet effet, l'étincelle se trouve encore au foyer de la lentille L_2 ($f = 40^{cm}$). Le faisceau cylindrique produit par cette lentille est envoyé, à une distance variable à volonté, en arrière de la cuve, puis il est déplacé latéralement et renvoyé en sens contraire par le système des miroirs M_2 et M_3. La lentille L_3($f = 40^{cm}$) reçoit ce faisceau de retour, et les miroirs M_4

et M_1 renvoient l'axe du faisceau dans la direction de la cuve. L'image virtuelle de l'étincelle donnée par le dernier miroir M_1 est amenée en E, foyer de la lentille L_1, et le faisceau pénètre enfin dans la cuve. Le miroir M_1 a une orientation fixe, mais les miroirs M_2, M_3, M_4 sont pourvus de réglages micrométriques.

En reculant parallèlement à lui-même l'ensemble des miroirs M_2, M_3, on allonge à volonté le chemin parcouru par la lumière. Au contraire, en déplaçant latéralement le miroir M_1 au moyen d'une glissière, le condensateur se trouve éclairé immédiatement par l'étincelle.

Comme nous l'avons dit plus haut, la cuve est placée entre le polariseur N_1 et l'analyseur BN_2. On observe les deux images avec le viseur V, et en faisant tourner la section principale du nicol N_2 on les amène à l'égalité. Le nicol est placé dans un limbe gradué qui permet de mesurer ses mouvements angulaires et la rotation 2α donne la biréfringence à l'époque où l'on permet à la lumière de l'étincelle de traverser le condensateur.

Nous avons cherché, en nous guidant par la théorie classique de la décharge des condensateurs, de Lord Kelvin, comment devait être constitué le circuit comprenant l'étincelle et le condensateur K pour réaliser une décharge rapide. Nous n'indiquerons ici que le résultat de cette discussion à la fois théorique et expérimentale : le circuit ne doit avoir d'autre capacité que le condensateur de Kerr; il doit avoir une longueur aussi faible que possible et une résistance de l'ordre de l'ohm. C'est dans ces conditions que nous avons réalisé l'expérience définitive que nous allons rapporter.

Le condensateur de Kerr constitue la seule capacité en dérivation sur l'étincelle. Il est relié à celle-ci par un circuit dont la longueur totale est d'environ $1^m,25$. Il serait, du reste, inutile de raccourcir beaucoup plus ce circuit,

puisque nous avons déjà dans chacune des lames du condensateur un parcours de près de 20^{cm}. Le circuit métallique formé de fil de cuivre de 2^{mm} de diamètre est interrompu en deux endroits par des tubes en verre de 1^{cm} de diamètre intérieur et de 2^{cm} de longueur contenant une dissolution saturée de sulfate de cuivre.

L'étincelle, qui intervient aussi dans ce circuit comme une sorte de résistance, a été réglée à la longueur de 1^{cm}. Cette disposition nous a fourni les résultats suivants :

Chemin parcouru.	Double rotation du nicol.
20^{cm}	$17^{o},3$
100^{cm}	$8^{o},7$

A la distance de 200^{cm} le phénomène persiste, mais il est très faible. La mesure en lumière bleue manque de sensibilité. La mesure en lumière blanche est possible, ce qui prouve que le phénomène existe encore faiblement, mais elle ne peut plus être rapprochée des deux lectures précédentes.

A la distance de 400^{cm} tout phénomène mesurable disparaît, même en lumière blanche. Rien ne reparaît pour les distances plus grandes.

Nous pouvons interpréter ce résultat en ne nous occupant que de l'extinction du phénomène de Kerr. La rotation du nicol diminue de moitié dans le temps que met la lumière pour parcourir 80^{cm}, c'est-à-dire en $\frac{1}{400}$ de μs, elle est inappréciable après $\frac{1}{100}$ de μs. Nous traduisons ce résultat en disant que :

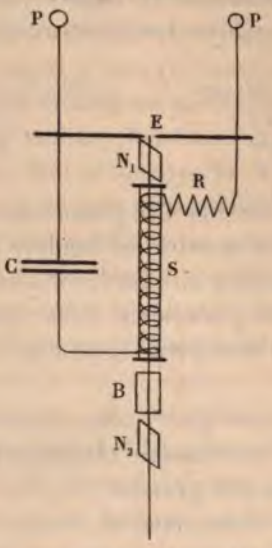
L'intensité du phénomène de Kerr diminue de moitié en $\frac{1}{400}$ de μs et s'éteint en $\frac{1}{100}$ de μs.

V. — Disparition rapide de la polarisation rotatoire magnétique.

Pour analyser la période d'extinction de la polarisation rotatoire magnétique, nous employons le dispositif suivant:

Un tube de verre (*fig.* 8) de 16^{cm} de longueur, 1^{cm} de

Fig. 8.



diamètre extérieur et 1^{mm} d'épaisseur, est fermé à ses deux extrémités par des glaces normales à l'axe. Il est rempli de sulfure de carbone et enveloppé d'un solénoïde S occupant toute la longueur du tube, comprenant vingt-cinq spires enroulées sur sa surface extérieure et constituées par un fil de 0^{mm},7 de diamètre. Le condensateur C, en verre recouvert de papier d'étain, le solénoïde S et une résistance liquide R constituent un circuit rattaché aux pôles P d'un transformateur à haut voltage. Le déflagrateur E, en dérivation sur ces mêmes pôles, permet la

décharge du condensateur C. Les étincelles de décharge, longues de 7^{mm}, sont fractionnées par soufflage.

Dans l'intervalle de deux étincelles successives, le courant de charge du condensateur C est trop faible pour produire une polarisation rotatoire appréciable. Pendant l'étincelle, au contraire, il se produit un courant de grande intensité qui communique au sulfure de carbone une polarisation rotatoire facilement mesurable.

Afin de pouvoir déceler, s'il existe, un retard de la polarisation rotatoire sur le passage du courant, il est nécessaire encore d'opérer, comme pour le phénomène de Kerr, avec une décharge rapidement amortie que nous obtenons toujours en disposant convenablement de la capacité du circuit et en le coupant par une résistance liquide R de l'ordre de l'ohm. Le polariseur N_1 est placé entre l'étincelle et le tube à sulfure de carbone; l'analyseur BN_2 est réglé à l'extinction quand le courant ne passe pas. L'égalité des images s'obtient pour deux positions de l'analyseur faisant entre elles un angle 2α qui mesure le double de la rotation moyenne du plan de polarisation pendant le passage du flux lumineux. Le même système des miroirs M_1, M_2, M_3, M_4, non représenté sur la figure, sert à retarder l'arrivée de la lumière.

Nous ne citerons, dans nos expériences, que celle qui avait été étudiée dans le but de réaliser le meilleur amortissement de la décharge.

Une colonne d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre ayant une résistance d'environ 1 ohm est intercalée en R dans le circuit. Le condensateur C a une capacité assez faible $\left(\frac{S}{4\pi e} = 9\right)$. On trouve :

Chemin parcouru.	Double rotation du nicol.
$0^m,20$	$4°5$
$2^m,60$	$2°3$

Au delà de 6^{m} le phénomène n'est plus mesurable; il ne reste que la légère dépolarisation produite par le tube à sulfure de carbone.

Dans cette dernière expérience, la polarisation rotatoire mesurée diminue de moitié en $\frac{1}{100}$ de μs et elle est presque nulle après un temps double.

Ici encore, en ne portant notre attention que sur la possibilité d'un retard que présenterait la polarisation rotatoire sur le passage de la décharge, nous traduisons ce résultat en disant :

La polarisation rotatoire magnétique n'a pas un cent millionième de seconde de retard sur le courant.

Il est intéressant de remarquer que la quantité d'électricité débitée par la décharge est définie par les dimensions de l'appareil. Si l'on calcule quelle devrait être la durée de la décharge qui permettrait d'observer une rotation du plan de polarisation de 4°,5, comme dans l'expérience précédente, on trouve $\frac{1}{300}$ de μs environ, et ce nombre s'accorde suffisamment bien avec ceux qui précèdent.

Remarquons enfin que la limite donnée par l'expérience pour la polarisation rotatoire magnétique est moins bonne que celle trouvée pour le phénomène de Kerr. Mais le solénoïde S, que l'on est bien forcé d'accepter ici, augmente la durée de la décharge. Nous avons vérifié expérimentalement qu'en intercalant ce même solénoïde dans le circuit de décharge d'un condensateur de Kerr on trouvait le même amortissement pour les deux mesures électro-optiques. Cette coïncidence nous paraît être un très sérieux argument pour admettre que LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE ET LE PHÉNOMÈNE DE KERR SUIVENT SANS AUCUN RETARD LES VARIATIONS DES CHAMPS QUI LES PRODUISENT.

Nous terminerons en rappelant que MM. Bichat et Blon-

dlot avaient déjà établi, au moyen du miroir tournant, que les deux phénomènes électro-optiques précédents suivaient les variations du champ avec un retard moindre que $\frac{1}{40000}$ de seconde.

VI. — Établissement brusque et durée totale de l'étincelle.

On peut encorer tirer des nombres trouvés précédemment, dans l'étude du phénomène de Kerr, quelques conclusions d'un autre ordre, relatives à l'établissement brusque de l'étincelle et à sa durée totale.

Établissement de l'étincelle. — Nous allons montrer que l'étincelle qui nous sert prend un éclat considérable, comparable à son éclat maximum, en $\frac{1}{400}$ de μs.

Reportons-nous à l'expérience dont nous avons donné les résultats à propos du phénomène de Kerr. Que devrait-on observer si l'on pouvait supposer très faible l'accroissement d'éclat de l'étincelle en $\frac{1}{400}$ de μs? L'expérience à la distance la plus courte ayant donné 17°,3, retardons l'étincelle de $0^m,80$, c'est-à-dire de $\frac{1}{400}$ de μs. Il n'y aura rien de changé, ou presque rien, puisque nous supposons pour l'instant qu'en ce $\frac{1}{400}$ de μs l'éclat de l'étincelle ne change pas.

On devrait trouver encore 17°,3.

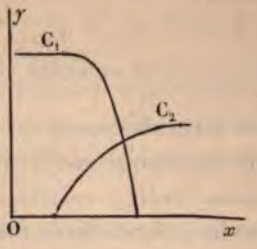
L'expérience donne 8°,7.

Nous devons donc admettre qu'en ce $\frac{1}{400}$ de μs l'éclat de l'étincelle a notablement varié.

Pour préciser encore mieux la signification de cette mesure, traçons une courbe C_1 figurant les variations du phénomène de Kerr, et une autre courbe C_2 représentant l'intensité lumineuse de l'étincelle en fonction du temps (*fig.* 9), en ne tenant pas compte pour l'instant du retard possible de la disparition du phénomène de Kerr sur la disparition du champ électrique. Pour l'expérience faite

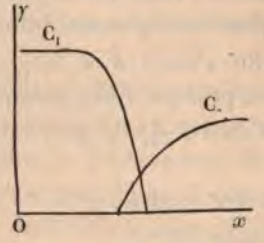
à faible distance, le phénomène est nettement visible, parce que la courbe C_2 empiète largement sur la courbe C_1

Fig. 9.



et la lecture du nicol donne 17°,3. On figurera le retard apporté à l'arrivée en faisant glisser vers la droite la courbe C_2, tout en laissant fixe la courbe C_1. Il arrive bientôt (*fig.* 10) que les deux courbes, au lieu d'empiéter

Fig. 10.



largement l'une sur l'autre, n'ont plus en commun qu'une faible portion de la partie montante de C_2 et de la partie descendante de C_1. La mesure photométrique n'est donc plus faite qu'avec le front extrême du flux lumineux émis par l'étincelle : on lit 8°,7.

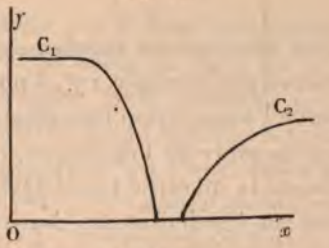
Plus tard enfin, la courbe C_2 est entièrement sortie de C_1 et le phénomène n'est plus visible (*fig.* 11). On déduit de cette analyse que le temps de $\frac{1}{100}$ de μs, qui nous

apparaissait comme limitant seulement la durée d'extinction complète du phénomène de Kerr, comprend et limite, en réalité, à la fois :

1° La durée d'*établissement* de l'intensité lumineuse de l'étincelle.

2° La durée de la *disparition* du champ électrique dans

Fig. 11.



le condensateur de Kerr, autrement dit la durée de la décharge.

3° Le *retard* possible du phénomène de Kerr sur le champ électrique, c'est-à-dire le temps pendant lequel le sulfure de carbone conserve sa biréfringence après que le champ électrique a disparu ; temps qu'on ferait apparaître dans la *fig.* 9 en reculant vers la gauche la courbe C_1.

En nous préoccupant seulement du premier de ces phénomènes nous sommes en droit de conclure que l'*éclat de l'étincelle, partant de zéro, arrive près de son maximum en moins d'un cent-millionième de seconde.*

On voit bien alors que ce qui fait le succès de notre méthode de mesure des durées infinitésimales, c'est d'avoir trouvé dans l'étincelle une source de lumière émettant un flot d'ondes lumineuses qui se propagent en présentant un *front* extrêmement accusé.

Durée totale de l'étincelle. — Un examen plus attentif des résultats permet même d'établir que la durée utile de

NOTE RECTIFICATIVE RELATIVE AU MÉMOIRE SUR LA RECHERCHE QUALITATIVE DU BARYUM, DU STRONTIUM ET DU CALCIUM;

PAR M. ERNEST DUMESNIL.

Page 126, ligne 16, *au lieu de* soluble dans 30 pour 100 d'eau environ, *lisez* soluble dans 30 parties d'eau environ.

Page 128, ligne 21, *au lieu de* des procédés Rammerer et Lextrat, *lisez* des procédés Rammerer et Lextreit.

Page 129, ligne 6, *au lieu de* 30^{cc} de chlorure d'ammonium, *lisez* 50^{cc} de chlorure d'ammonium et 1^{cc} environ d'AzH^{3}.

Page 129, ligne 14, *au lieu de* précipité de chromate de chaux formé, *lisez* précipité de chromate de chaux qui a pu se former si la liqueur primitive n'était pas trop étendue.

Page 129, ligne 23, *au lieu de* 20^{cc} environ, *lisez* 10^{cc} environ.

Page 132, Tableau, *au lieu de* Traiter le précipité par AzH^{4}Cl bouillant, *lisez* Traiter le précipité par AzH^{4}Cl bouillant additionné d'un peu d'ammoniaque.

Page 132, Tableau, *au lieu de* On peut aussi caractériser Ca, *lisez* Il est nécessaire de caractériser Ca.

PUBLIC LIBR... ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES DÉFORMATIONS ÉLECTRIQUES DES DIÉLECTRIQUES SOLIDES ISOTROPES;

PAR M. P. SACERDOTE.

On sait depuis longtemps que, lorsqu'un diélectrique devient le siège d'un champ électrique, il se déforme. Exemple : par la charge, la capacité interne et le volume extérieur d'une bouteille de Leyde augmentent; un condensateur cylindrique s'allonge (1), etc.

Plusieurs physiciens ont étudié expérimentalement ces phénomènes : Fontana, Volpicelli, Govi, Duter, Righi, Quincke, Korteweg et Julius, Cantone; d'autres ont essayé d'en prévoir les lois par la théorie : Moutier, Quincke, Röntgen, Korteweg, Lorberg, Kirchhoff, Vaschy, Curie, Duhem; mais les résultats théoriques étaient en désaccord les uns avec les autres sur certains points; il en était de même des résultats expérimentaux et, en outre, ceux-ci ne s'accordaient pas complètement avec les premiers.

Je me propose :

1° D'établir, d'une façon certaine, les *formules de déformations électriques des diélectriques* des condensateurs, en me basant uniquement sur les principes fondamentaux de la conservation de l'énergie et de l'électricité; — d'en dégager les *lois* et les *causes* de ces phénomènes;

2° En passant ensuite *en revue les essais de théorie précédemment faits*, j'indiquerai les erreurs auxquelles

(1) Ces déformations peuvent se résumer dans l'énoncé suivant : Il y a *dilatation dans toute direction perpendiculaire aux lignes de force;* aucune expérience n'a encore permis de mettre en évidence *une déformation dans la direction des lignes de force*, ni un *changement de volume de la matière diélectrique.*

sont dues les divergences que présentent leurs résultats, soit entre eux, soit avec ceux de ma théorie;

3° Enfin la *critique des travaux expérimentaux* nous montrera pourquoi ils ne donnent pas toujours les résultats prévus par la théorie.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE.

Dans ce qui suit, je ferai constamment intervenir *les variations qu'éprouve la constante diélectrique d'un solide primitivement isotrope lorsqu'on le déforme mécaniquement.*

Cette question n'a presque pas été étudiée jusqu'à présent; je vais donc tout d'abord donner à ce sujet quelques définitions et établir quelques relations fondamentales.

Découpons dans notre solide isotrope une lame plane rectangulaire à faces parallèles et prenons-la comme diélectrique d'un condensateur plan dont les lignes de force seront perpendiculaires aux faces de la lame; soient x la direction de ces lignes de force, y et z celles des arêtes du rectangle.

Si nous soumettons la lame à une traction infiniment petite (dq par unité de surface) dans l'une des directions y ou z, elle se déformera et sa constante diélectrique deviendra $(\mathrm{K} + d_1\mathrm{K})$; $\frac{1}{\mathrm{K}}\frac{d_1\mathrm{K}}{dq} = k_1$ sera, par définition : le *coefficient de variation de la constante diélectrique par une traction perpendiculaire aux lignes de force;* on déduit de là

$$d_1\mathrm{K} = k_1(\mathrm{K}\,dq).$$

Si nous soumettons la lame à une traction infiniment petite dq suivant la direction x des lignes de force, la constante diélectrique deviendra $(\mathrm{K} + d_2\mathrm{K})$ et $\frac{1}{\mathrm{K}}\frac{d_2\mathrm{K}}{dq} = k_2$ sera *le coefficient de variation de la constante diélec-*

trique par traction parallèle aux lignes de force ; d'où :

$$d_2\mathrm{K} = k_2(\mathrm{K}\,dq).$$

Nous admettrons que :

1° La *variation de la constante diélectrique change de signe,* comme la déformation, *si l'on exerce des pressions au lieu de tractions ;*

2° En outre, comme il s'agit toujours de déformations très petites : la *variation de la constante diélectrique par plusieurs tractions simultanées est la somme de celles que produirait chacune de ces tractions agissant séparément.*

Première application. — Supposons que la même traction dq *s'exerce à la fois dans les directions y et z :* la variation de la constante diélectrique sera $(2k_1)\mathrm{K}\,dq$; il en sera encore de même si la lame plane a une forme quelconque et est soumise, sur *tout son contour,* à une traction normale et uniforme dq.

Deuxième application. — Si la lame est soumise sur *toute sa surface* à la traction dq, la variation de la constante diélectrique, est alors $(2k_1 + k_2)\mathrm{K}\,dq$; nous désignerons souvent $k = 2k_1 + k_2$ sous le nom de : *coefficient de variation de la constante diélectrique par traction superficielle uniforme.*

Généralisation. — La constante diélectrique varie encore de $k(\mathrm{K}\,dq)$ lorsqu'au lieu d'une lame plane à faces parallèles on considère une *lame de forme et d'épaisseur quelconques soumise sur toute sa surface à une traction normale uniforme :* comme dans le cas précédent, la lame se dilate en restant isotrope.

Il en est enfin encore de même si la lame forme une *surface fermée* et est soumise *sur ses deux faces interne et externe* à la même traction puisqu'elle se comporte alors comme un solide plein.

Remarque. — Par *pression* superficielle uniforme, la variation de la constante diélectrique serait $(-k)\mathrm{K}\,dq$.

Problème I. — *Étant donnée une lame diélectrique sphérique infiniment mince, les lignes de force dirigées suivant les rayons, trouver les variations de la constante diélectrique lorsqu'on soumet la lame à une pression dp s'exerçant sur la face interne ou sur la face externe.*

Premier cas : pression interne. — Soient R le rayon de la sphère, e l'épaisseur très petite de la lame ; considérons un élément de la lame : son équilibre exige l'existence d'une sorte de tension superficielle F donnée par la formule $dp = \frac{2F}{R}$; chaque élément est donc soumis sur son contour à une *traction* normale égale par unité de surface à $\left(\frac{F}{e}\right)$ ou $\left(\frac{R}{2e}\right) dp$; *la variation de la constante diélectrique* est donc $(2k_1)K\left(\frac{R}{2e}dp\right)$ ou $\left(\frac{R}{e}k_1\right)K\,dp$.

Deuxième cas : pression externe. — Déformation égale et de sens contraire à celle du cas précédent : même variation de la constante diélectrique au signe près.

Remarque. — La variation de la constante diélectrique par pression superficielle uniforme devrait être la somme de celles relatives aux deux cas précédents, c'est-à-dire nulle ; or nous avons trouvé précédemment pour cette variation la valeur $(-k)K\,dp$: mais ceci s'explique très bien en remarquant que (k) est un infiniment petit par rapport à $\left(\frac{R}{e}k_1\right)$.

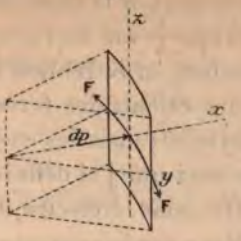
Problème II. — *Étant donnée une lame diélectrique infiniment mince, en forme de cylindre ouvert aux deux extrémités, les lignes de force dirigées suivant les rayons du cylindre : trouver les variations de la constante diélectrique par pression interne, par pression externe, ou par traction parallèle aux génératrices.*

Soient R le rayon du cylindre, e l'épaisseur de la lame supposée très petite.

Premier cas : pression interne. — Considérons un élément de la lame diélectrique, son équilibre exige une

tension superficielle F donnée par la formule $dp = \frac{F}{R}$; cet

Fig. 1.



élément est donc soumis dans la direction γ perpendiculaire aux lignes de force à une traction dont la valeur par unité de surface est $\left(\frac{F}{e}\right) = \left(\frac{R}{e}dp\right)$; la *variation de la constante diélectrique* est par suite égale à $\left(\frac{R}{e}k_1\right)K\,dp$.

Deuxième cas : pression externe. — Variation égale et de signe contraire à celle du cas précédent.

Troisième cas : traction parallèle aux génératrices. — Déformation du tube identique à celle qui serait produite sur une tige pleine : *variation* $(k_1)K\,dp$ *de la constante diélectrique,* puisque la traction, étant dirigée suivant z, est perpendiculaire aux lignes de force x.

Complément. — *Si le cylindre était fermé aux deux extrémités* par deux bases (planes, en calottes sphériques, etc.), voyons quelle serait la variation de la constante diélectrique, par *pression interne,* par exemple; la pression interne sur les parois latérales produirait une variation $\left(\frac{R}{e}k_1\right)K\,dp$ déjà vue, la pression interne sur les bases équivaudrait à une traction parallèle aux génératrices $dp\,\frac{\pi R^2}{2\pi R e} = \left(\frac{R}{2e}\right)dp$, qui produirait une variation

$$k_1 K\left(\frac{R}{2e}dp\right);$$

en additionnant, on a pour la *variation de la constante diélectrique* la valeur $\left(\frac{3R}{2e}k_1\right)K\,dp$.

Autres définitions. — J'avais déjà signalé (¹) la nécessité d'introduire, dans la théorie qui va nous occuper, les coefficients des variations de la constante diélectrique par les déformations lorsque je me suis aperçu que M. Korteweg et après lui Lorberg et Kirchhoff (²) les avaient déjà introduits dans leurs calculs des forces agissant au sein d'un diélectrique polarisé; mais les coefficients qu'ils emploient ne sont pas ceux que j'ai définis plus haut $(k_1 k_2)$.

Considérons notre lame diélectrique plane rectangulaire à faces parallèles : produisons une *compression relative* α *dans la direction* x *des lignes de force* (*les arêtes parallèles à* y *et* z *étant maintenues invariables*), la constante diélectrique variera de $(\delta_1 K)$; si la *compression* α *a lieu sur les arêtes* y *ou* z *perpendiculaires aux lignes de force*, la constante diélectrique variera de $(\delta_2 K)$. M. Korteweg pose

$$\delta_1 K = \chi_1 \alpha, \qquad \delta_2 K = \chi_2 \alpha,$$

c'est-à-dire emploie les *coefficients* χ_1, χ_2 définis par les formules

$$\chi_1 = \frac{\delta_1 K}{\alpha}, \qquad \chi_2 = \frac{\delta_2 K}{\alpha}.$$

Cherchons les relations qui lient nos coefficients (k_1, k_2) *aux coefficients* (χ_1, χ_2).

Une traction dq parallèle à y ou z (z par exemple) produit :

Une dilatation $(a dq)$ des arêtes z,

Une contraction $(a\sigma dq)$ des arêtes y et x,

a désignant le coefficient d'allongement longitudinal ou l'inverse du module d'élasticité de Young,

σ désignant le coefficient de Poisson : rapport de la contraction latérale à l'allongement longitudinal.

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, du 4 avril 1898, t. CXXVI, p. 1019.

(²) KORTEWEG, *Wied. Ann.*, t. IX, 1880. LORBERG, *Wied. Ann.*, t. XXI, 1884. KIRCHHOFF, *Wied. Ann.*, t. XXIV, 1885.

Cette traction produit donc une variation de la constante diélectrique

$$d_1 \mathrm{K} = -\chi_2 a dq + \chi_3 a\sigma dq + \chi_1 a\sigma dq,$$

et comme nous avons posé

$$k_1 = \frac{1}{\mathrm{K}} \frac{d_1 \mathrm{K}}{dq}$$

on a

$$k_1 = \frac{a}{\mathrm{K}} [\sigma(\chi_1 + \chi_2) - \chi_2]. \tag{1}$$

Si la traction dq a lieu parallèlement à x, on a de même :

Dilatation (adq) des arêtes x,

Contraction $(a\sigma dq)$ des arêtes y, z;

Par suite, variation de la constante diélectrique

$$d_2 \mathrm{K} = -\chi_1 a dq + \chi_2 a\sigma dq + \chi_2 a\sigma dq,$$

et comme nous avons posé

$$k_2 = \frac{1}{\mathrm{K}} \frac{d_2 \mathrm{K}}{dq}$$

il vient

$$k_2 = \frac{a}{\mathrm{K}} (2\sigma\chi_2 - \chi_1). \tag{2}$$

Réciproquement, des expressions (1) et (2), on déduit

$$\chi_1 = \frac{\mathrm{K}}{a} \frac{2\sigma k_1 + (1-\sigma) k_2}{2\sigma^2 + \sigma - 1}, \tag{1'}$$

$$\chi_2 = \frac{\mathrm{K}}{a} \frac{k_1 + \sigma k_2}{2\sigma^2 + \sigma - 1}. \tag{2'}$$

Remarque. — Dans la théorie des déformations électriques des diélectriques, l'emploi des coefficients (k_1, k_2) va nous conduire à des formules d'aspect beaucoup plus simple que celui de (χ_1, χ_2). En outre, *ces coefficients (k_1, k_2) ont l'avantage sur (χ_1, χ_2) d'être directement accessibles aux mesures expérimentales.*

PREMIÈRE PARTIE.

THÉORIE.

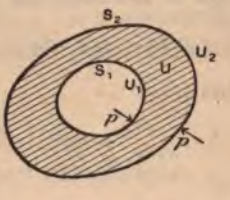
Soit une lame diélectrique dont les faces S_1, S_2 ont été couvertes d'une couche conductrice (infiniment mince) de manière à former un condensateur fermé; désignons par

U_1 le volume de la cavité interne:

U_2 le volume extérieur du diélectrique;

$U = U_2 - U_1$ le volume de la matière diélectrique.

Fig. 2.



Je me propose de trouver les variations (ΔU), (ΔU_1), (ΔU_2) qui se produisent lorsqu'on charge le condensateur à une différence de potentiel V.

Variation de volume de la matière diélectrique (ΔU).

Imaginons qu'il s'exerce sur S_1 *et* S_2 *une pression* p et *maintenons la température constante :* l'état du système sera fonction de deux variables p, V; pour produire une transformation $(dp\, dV)$, il faudra fournir un travail $d\mathfrak{T}$ donné par la relation

$$d\mathfrak{T} = V\, dM - p\, dU,$$

M désignant la charge électrique du condensateur $M = CV$ si l'on représente par C sa capacité électrique; dM est une différentielle exacte d'après le principe de la conser-

vation de l'électricité; on peut donc écrire (¹)

$$d\mathfrak{E} = V\left(\frac{\partial M}{\partial V}dV + \frac{\partial M}{\partial p}dp\right) - p\left(\frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial p}dp\right)$$
$$= V\left(\frac{\partial M}{\partial V} - p\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV + \left(V\frac{\partial M}{\partial p} - p\frac{\partial U}{\partial p}\right)dp.$$

Or $d\mathfrak{E}$ doit être une différentielle exacte, puisqu'il s'agit de phénomènes réversibles et que la température reste constante; on a donc

$$V\frac{\partial^2 M}{\partial V\,\partial p} - \frac{\partial U}{\partial V} - p\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial p} = \frac{\partial M}{\partial p} + V\frac{\partial^2 M}{\partial V\,\partial p} - p\frac{\partial^2 U}{\partial p\,\partial V},$$

d'où

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial M}{\partial p} = -V\frac{\partial C}{\partial p};$$

la variation de la capacité par la pression $\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)$ est faible, ses propres variations avec V seront négligeables, c'est-à-dire qu'on peut regarder $\frac{\partial C}{\partial p}$ comme indépendant de V; en intégrant, on a alors

$$(1)\qquad \Delta U = \left(-\frac{\partial C}{\partial p}\right)\frac{V^2}{2} \qquad \text{ou} \qquad \Delta U = \left(-\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p}\right)W,$$

en désignant par W l'énergie dite électrique du condensateur.

Cette formule, étant vraie quelle que soit la valeur de p, nous donnera encore la déformation pour $p = 0$, c'est-à-dire dans le cas du condensateur libre, qui est celui que nous voulons étudier. Occupons-nous maintenant du terme $\left(-\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p}\right)$: la capacité électrique est proportion-

(¹) Ce raisonnement est calqué sur celui qui a servi à M. Lippmann pour montrer que *la dilatation électrique* du tube de Righi entraîne, comme *phénomène réciproque,* la *variation de capacité électrique* du condensateur cylindrique *par traction* [*Principe de la conservation de l'électricité* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIV, p. 159; 1881)].

nous ne pouvons donc plus transformer les égalités (2) et (3) comme nous l'avons fait pour (1).

Mais, dans le cas particulier du *condensateur sphérique* (et aussi pour les condensateurs *plan* ou *cylindrique*) on pourra pousser le calcul à fond et *obtenir les lois qui régissent les déformations* (ΔU_1) *et* (ΔU_2) tout aussi bien que celles ($1'''$) auxquelles obéit la *variation de volume de la matière diélectrique :* c'est ce que nous allons faire maintenant.

APPLICATION AU CAS DU CONDENSATEUR SPHÉRIQUE INFINIMENT MINCE.

Soient R le rayon et e l'épaisseur supposée négligeable par rapport à R.

Variation de volume de la cavité interne. — La formule obtenue dans le cas général était

$$(2) \qquad \Delta U_1 = \left(\frac{\partial C}{\partial p_1}\right)\frac{V^2}{2},$$

où p_1 désignait une pression s'exerçant seulement sur la face interne S_1 ; mais ici

$$C = \frac{KR^2}{e}, \qquad \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p_1} = \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} + \frac{2}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} - \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1};$$

or, d'après le problème I de l'étude préliminaire,

$$\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{R}{e}k_1,$$

et, d'après les formules qui donnent la déformation élastique de la sphère mince (1),

$$\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} = a(1-\sigma)\frac{R}{2e}, \qquad \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1} = -a\sigma\frac{R}{e};$$

on a donc

$$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p_1} = \frac{R}{e}k_1 + 2a(1-\sigma)\frac{R}{2e} + a\sigma\frac{R}{e} = \frac{R}{e}(k_1 + a);$$

(1) *Voir* à ce sujet : SACERDOTE, *Sur les déformations élastiques de vases minces* (*Journal de Physique*, 3e série, t. VII, p. 516 ; 1898). Je rappelle que, dans ces formules, a désigne le coefficient d'allongement longitudinal et σ le coefficient de Poisson.

la formule (2) devient alors, en remplaçant C et $\frac{\partial C}{\partial p_1}$ par leurs valeurs,

$$(4) \qquad \Delta U_1 = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} U_1 \frac{V^2}{e^2},$$

ce qui peut encore s'écrire

$$(4') \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2.$$

Remarque. — En désignant par L la longueur d'une ligne quelconque tracée sur la sphère ou bien encore celle du rayon, on aura

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_1}{U_1},$$

ou

$$(4''') \qquad \frac{\Delta L}{L} = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2,$$

et, par suite,

$$(4'') \qquad \Delta L = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} L \frac{V^2}{e^2}.$$

Variation du volume extérieur (ΔU_2). — Elle est égale à la variation de volume (ΔU_1) de la cavité, car le diélectrique est supposé infiniment mince.

Il est également intéressant de calculer la

Variation d'épaisseur de la lame diélectrique. — Le volume de la matière diélectrique étant $U = 4\pi R^2 e$, on a

$$\left(\frac{\Delta U}{U}\right) = 2\left(\frac{\Delta R}{R}\right) + \left(\frac{\Delta e}{e}\right);$$

mais $U_1 = \frac{4}{3}\pi R^3$; donc

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right),$$

par suite

$$\left(\frac{\Delta e}{e}\right) = \left(\frac{\Delta U}{U}\right) - \frac{2}{3}\left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right);$$

en remplaçant $\left(\frac{\Delta U}{U}\right)$ et $\left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right)$ par leurs valeurs (1^{IV}) et

(4'), on a

$$\frac{\Delta e}{e} = \left(\frac{\gamma}{3} + k - 2k_1 - 2a\right)\frac{K}{8\pi}H^2;$$

mais on a vu dans l'étude préliminaire que $k = 2k_1 + k_2$, et l'on sait, en outre, que $\gamma = 3a(1 - 2\sigma)$; par suite

$$(5') \qquad \frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}H^2.$$

$$(5) \qquad \Delta e = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e}.$$

CAS DU CONDENSATEUR SPHÉRIQUE D'ÉPAISSEUR QUELCONQUE.

Soient R_1, R_2 les deux rayons; $e = R_2 - R_1$ l'épaisseur du diélectrique; la capacité électrique du condensateur est $C = \frac{KR_1R_2}{e}$.

Variations du volume de la cavité (ΔU_1) *et du volume extérieur* (ΔU_2). — Nous allons montrer qu'on peut déduire les déformations de la sphère épaisse des formules obtenues pour la sphère infiniment mince; le calcul, quoique encore assez difficile, sera cependant plus commode que celui auquel on serait conduit en essayant d'appliquer à ce cas les formules générales (2) et (3) obtenues pour (ΔU_1) et (ΔU_2).

Soit V le potentiel auquel on porte l'armature interne tandis que l'externe est au sol; à une distance r du centre, le potentiel est $v = \frac{V}{\varepsilon}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_2}\right)$ en posant

$$\varepsilon = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}.$$

Considérons une tranche sphérique infiniment mince A comprise, avant la déformation, entre les rayons (r) et ($r + dr$) et, après la déformation, entre les rayons ($r + \rho$) et ($r + dr + \rho + d\rho$) : ρ étant une fonction de r.

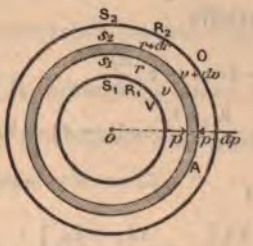
Cette tranche A est déformée :

1° Parce qu'elle est soumise sur ses deux faces s_1 et s_2 à

des pressions p et $(p+dp)$ provenant de l'action du diélectrique soit intérieur, soit extérieur à A (p est aussi une fonction de r);

2° Parce qu'il existe une différence de potentiel dv entre ses deux faces $dv = -\frac{V}{\varepsilon r^2} dr$.

Fig. 3.



La déformation due à la première cause est donnée immédiatement par les formules de déformation élastique de la sphère mince (¹); on a

$$\left(\frac{\rho}{r}\right)_1 = -a(1-2\sigma)p - a\frac{1-\sigma}{2} r\frac{dp}{dr},$$
$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_1 = -a(1-2\sigma)p + a\sigma r\frac{dp}{dr}.$$

Quant à celle due à la différence de potentiel, elle est fournie par les formules de déformation électrique du condensateur sphérique infiniment mince, établies un peu plus haut (4‴), (5′) :

$$\left(\frac{\rho}{r}\right)_2 = (a+k_1)\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2 r^4},$$
$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_2 = -[a(1+2\sigma)-k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2 r^4}.$$

La déformation totale s'obtiendra en additionnant, ce

(¹) *Journal de Physique, loc. cit.*

qui donne

$$(\alpha)\quad \frac{p}{r} = -a\frac{1-\sigma}{2} r\frac{dp}{dr} - a(1-2\sigma)p + (a+k_1)\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{1}{r^4},$$

$$(\beta)\quad \frac{d\rho}{dr} = a\sigma r\frac{dp}{dr} - a(1-2\sigma)p - [a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{1}{r^4};$$

de l'égalité (α) tirons par différentiation $\frac{d\rho}{dr}$, et égalons la valeur obtenue à celle que donne (β) : nous arrivons à l'équation différentielle

$$a\frac{1-\sigma}{2} r\frac{d^2p}{dr^2} + 2a(1-\sigma)\frac{dp}{dr} + \frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}[2a(1-\sigma) + 3k_1 + k_2]\frac{1}{r^5} = 0,$$

dont la solution est

$$p = -\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\left[1 + \frac{3k_1+k_2}{2a(1-\sigma)}\right]\frac{1}{r^4} + \frac{A}{r^3} + B,$$

A et B étant deux constantes que l'on détermine par les conditions limites $p = 0$ pour $r = R_1$ et pour $r = R_2$; on déduit de là

$$(\gamma)\quad \frac{dp}{dr} = \frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\left[1 + \frac{3k_1+k_2}{2a(1-\sigma)}\right]\left(4 - 3\frac{R_2^4 - R_1^4}{R_2^3 - R_1^3}\frac{r}{R_1 R_2}\right)\frac{1}{r^5}.$$

Ce que nous voulons obtenir, ce sont les valeurs de $\left(\frac{\rho}{r}\right)$ pour $r = R_1$ et $r = R_2$ (nous les désignerons par $\frac{\Delta R_1}{R_1}$ et $\frac{\Delta R_2}{R_2}$) ; pour les avoir il suffit maintenant de faire successivement, dans l'équation (α),

$r = R_1$, $p = 0$, $\frac{dp}{dr}$ = la valeur donnée par (γ) pour $r = R_1$,

$r = R_2$, $p = 0$, $\frac{dp}{dr}$ = la valeur donnée par (γ) pour $r = R_2$.

On obtient après calculs

$$(6)\quad \left(\frac{\Delta R_1}{R_1}\right) = \frac{R_2^2}{R_1^2}\left\{a + k_1 - [2a(1-\sigma) + 3k_1 + k_2]\left(1 - \frac{3}{4R_2}\frac{R_2^4 - R_1^4}{R_2^3 - R_1^3}\right)\right\}\frac{K}{8\pi}\frac{V}{\varepsilon}$$

$$(7)\quad \left(\frac{\Delta R_2}{R_2}\right) = \frac{R_1^2}{R_2^2}\left\{a + k_1 - [2a(1-\sigma) + 3k_1 + k_2]\left(1 - \frac{3}{4R_1}\frac{R_2^4 - R_1^4}{R_2^3 - R_1^3}\right)\right\}\frac{K}{8\pi}\frac{V}{\varepsilon}$$

En outre, comme $e = R_2 - R_1$, on a $\Delta e = \Delta R_2 - \Delta R_1$, ce qui donne après calculs

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned}\frac{\Delta e}{e} = \Big\{&[a(1-2\sigma)+2k_1+k_2]\frac{R_2^2+R_2R_1+R_1^2}{R_1R_2}\\ &-[2a(1-\sigma)+3k_1+k_2]\frac{3}{4}\frac{R_2^2-R_1^2}{R_2^3-R_1^3}\frac{R_1+R_2}{R_1R_2}\Big\}\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e^2}.\end{aligned}\right.$$

CONDENSATEUR SPHÉRIQUE MINCE.

Dans le cas où la sphère est *assez mince* pour qu'on puisse *négliger les puissances de* $\frac{e}{R_1}$ *supérieures à la première,* ces formules deviennent

$$(6')\quad \frac{\Delta R_1}{R_1} = \left\{a + k_1 + \frac{e}{R_1}\left[a(1+\sigma) + \frac{k_1-k_2}{2}\right]\right\}\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e^2},$$

$$7')\quad \frac{\Delta R_2}{R_2} = \left\{a + k_1 - \frac{e}{R_1}\left[a(1+\sigma) + \frac{k_1-k_2}{2}\right]\right\}\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e^2},$$

$$(8')\quad \frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e^2}.$$

Enfin, si le condensateur est *infiniment mince,* $\frac{e}{R_1}$ est négligeable et les formules précédentes redonnent bien $(4''')$ et $(5')$.

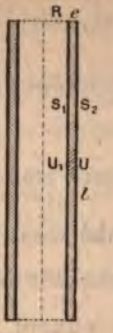
Nous allons maintenant compléter l'étude précédente u *condensateur fermé* par celle des déformations des condensateurs *cylindrique* et *plan;* je ne reparlerai pas de la *variation de volume de la matière diélectrique,* puisque j'ai déjà dit qu'elle est donnée, dans tous les cas, par les formules $(1')$, $(1''')$, (1^{IV}), qui ne présenteraient du reste aucune particularité intéressante, si l'on y remplaçait W par sa valeur.

CAS DU CONDENSATEUR CYLINDRIQUE INFINIMENT MINCE.

Soient R le rayon, e l'épaisseur du diélectrique, l la

longueur du tube (*fig.* 4).

Fig. 4.



Variation du rayon (ΔR). — En imaginant qu'il s'exerce une *pression* p_1 *sur la face interne* S_1 seulement et en répétant toujours le même raisonnement, on obtient la formule : $\Delta R = \left(\frac{\partial C}{\partial P_1}\right)\frac{V^2}{2}$, P_1 représentant la pression totale $(2\pi R l)p_1$. Mais on a

$$C = \frac{KRl}{2e}, \quad \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p_1} = \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} + \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} + \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p_1} - \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1};$$

d'après le problème II de l'étude préliminaire $\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{R}{e}k_1$, et d'après les formules de déformation élastique du cylindre infiniment mince (¹) $\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} = a\frac{R}{e}$, $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p_1} = \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1}$; d'après cela $\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p_1} = \frac{R}{e}k_1 + \frac{R}{e}a = (a + k_1)\frac{R}{e}$; en portant ce résultat dans la valeur de ΔR on a

$$\Delta R = (a + k_1)\frac{K}{8\pi}R\frac{V^2}{e^2}, \tag{9}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = (a + k_1)\frac{K}{8\pi}H^2. \tag{9'}$$

Variation de longueur (Δl). — Imaginons le cylindre

(¹) *Journal de Physique, loc. cit.*

soumis à une *force de traction totale* Q, parallèle aux génératrices, et répétons notre même raisonnement ; nous arriverons à la formule : $\Delta l = \frac{\partial C}{\partial Q}\frac{V^2}{2}$. Mais $C = \frac{KRl}{2e}$; donc $\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial Q} = \frac{1}{s}\left(\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial q} + \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial q} + \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial q} - \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial q}\right)$, en désignant par s la surface de la section annulaire du tube et par dq le quotient $\frac{dQ}{s}$.

Le problème II de l'étude préliminaire donne $\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial q} = k_1$.

Les formules de déformation élastique du cylindre mince soumis à une traction parallèle aux génératrices indiquent : $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial q} = a$, $\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial q} = \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial q}$; par suite

$$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial Q} = \frac{1}{s}(a + k_1),$$

d'où

$$\Delta l = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} l \frac{V^2}{e^2}, \tag{10}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2. \tag{10'}$$

En nous servant des résultats précédents, il va nous être facile de calculer la *variation de capacité du tube* et la *variation d'épaisseur du diélectrique :*

1° On a $U_1 = \pi R^2 l$, $\frac{\Delta U_1}{U_1} = 2\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta l}{l}$ et, en remplaçant $\frac{\Delta R}{R}$ et $\frac{\Delta l}{l}$ par leurs valeurs :

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2, \tag{11'}$$

$$\Delta U_1 = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} U_1 \frac{V^2}{e^2}; \tag{11}$$

2° On a $U = 2\pi R l e$, d'où $\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta e}{e}$, d'où $\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta U}{U} - \frac{\Delta R}{R} - \frac{\Delta l}{l}$. Remplaçons les différents termes

par leurs valeurs (1^{iv}), (9'), (10') :

$$(12') \qquad \frac{\Delta e}{e} = -\left[a(1+2\sigma) - k_2\right]\frac{K}{8\pi}H^2,$$

$$(12) \qquad \Delta e = -\left[a(1+2\sigma) - k_2\right]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e}.$$

Complément. — Les formules que nous venons d'établir se rapportent au cas où le condensateur cylindrique est non seulement infiniment mince, mais encore de *longueur infinie* (d'après la valeur employée pour la capacité électrique).

Mais il est facile de voir que, sous certaines réserves, elles sont encore applicables aux cas suivants (qui sont ceux réalisés dans les expériences) :

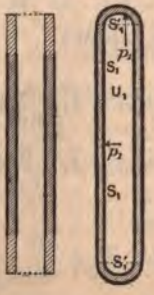
1° Le condensateur est formé d'un tube diélectrique cylindrique *métallisé sur une partie seulement de sa longueur;*

2° Le condensateur est formé d'une partie cylindrique *fermée à ses deux extrémités par des calottes, hémisphériques* par exemple.

Pour que les formules subsistent, il suffit que, dans l'expression de la capacité électrique, *le terme correctif relatif aux parties terminales soit négligeable par rapport au terme qui représente la capacité de la partie cylindrique.*

Calculons, par exemple, la *variation de capacité interne*

Fig. 5.



pour le cas de la deuxième fig. 5 : on arrive à la formule

déjà vue : $\Delta U_1 = \frac{\partial C}{\partial p_1}\frac{V^2}{2}$, la pression p_1 s'exerçant sur toute la surface interne S_1 et S_1' ; mais on a vu, dans l'étude préliminaire (complément au problème II), que l'on a, dans ce cas, $\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{3R}{2e}k_1$; les formules de déformation élastique du cylindre mince donnent :

$$\frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} = a\frac{R}{e}\left(1-\frac{\sigma}{2}\right), \quad \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p_1} = (1-2\sigma)\frac{R}{2e}, \quad \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1} = -\frac{3}{2}a\sigma\frac{R}{e};$$

et comme $C = \frac{KRl}{2e}$ puisque nous avons supposé que la capacité électrique se réduisait à celle de la portion cylindrique, on a :

$$\frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial p_1} = \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial p_1} + \frac{1}{R}\frac{\partial R}{\partial p_1} + \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial p_1} - \frac{1}{e}\frac{\partial e}{\partial p_1} = \frac{3R}{2e}(k_1 + a);$$

on déduit de là :

$$\Delta U_1 = \frac{3R}{2e}(k_1+a)\frac{CV^2}{2} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3(a+k_1)\frac{K}{8\pi}H^2,$$

ce qui est bien la formule vue (11′).

CAS DU CONDENSATEUR CYLINDRIQUE D'ÉPAISSEUR QUELCONQUE.

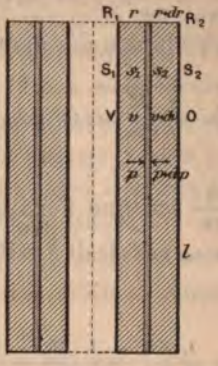
Soient R_1 et R_2 les deux rayons, e l'épaisseur du diélectrique $e = R_2 - R_1$, l la longueur du tube.

Nous allons montrer qu'on peut déduire les déformations de ce cylindre épais des formules obtenues précédemment pour le cylindre infiniment mince.

Soit V le potentiel auquel on porte l'armature interne, tandis que l'armature externe est au sol ; à une distance r de l'axe du cylindre, le potentiel est $\varphi = -\frac{V}{\varepsilon}\mathcal{L}\frac{r}{R_2}$ en posant $\varepsilon = \mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}$.

Considérons une tranche cylindrique infiniment mince comprise avant la déformation entre les rayons (r) et $(r+dr)$ et après la déformation entre les rayons $(r+\rho)$

Fig. 6.



et $(r+\rho+dr+d\rho)$: ρ étant une certaine fonction de r.

Cette tranche se déforme :

1° Parce qu'elle est soumise sur ses deux faces s_1 et s_2 à des pressions p et $(p+dp)$ provenant de l'action du diélectrique soit intérieur soit extérieur à cette tranche : p est aussi une fonction de r ;

2° Parce qu'il existe entre ses deux faces une différence de potentiel $dv = -\frac{V}{\varepsilon r}dr$.

La déformation due à la première cause est donnée par les formules de déformation élastique du cylindre mince

$$\left(\frac{\rho}{r}\right)_1 = -a(1-\sigma)p - ar\frac{dp}{dr},$$

$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_1 = -a(1-\sigma)p + a\sigma r\frac{dp}{dr}.$$

Quant à celle due à la différence de potentiel elle est fournie par les formules de déformation électrique du condensateur cylindrique infiniment mince établies un

peu plus haut (9'), (12') :

$$\left(\frac{\rho}{r}\right)_2 = (a + k_1)\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2 r^2},$$
$$\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_2 = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2 r^2}.$$

La déformation totale s'obtiendra en additionnant les égalités précédentes, ce qui donne :

$$(\delta)\begin{cases}\left(\frac{\rho}{r}\right) = -ar\frac{dp}{dr} - a(1-\sigma)p + (a+k_1)\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{1}{r^2},\\ \left(\frac{d\rho}{dr}\right) = a\sigma r\frac{dp}{dr} - a(1-\sigma)p - [a(1+2\sigma)-k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{1}{r^2}.\end{cases}$$

On déduit de là l'équation différentielle

$$ar^2\frac{d^2p}{dr^2} + 3ar\frac{dp}{dr} + \frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}(k_1 + k_2 - 2a\sigma)\frac{1}{r^2} = 0,$$

dont la solution est

$$p = \frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{k_1 + k_2 - 2a\sigma}{a}\frac{1}{2r^2}\left(\mathcal{L}r + \frac{1}{2}\right) + \frac{A}{r^2} + B;$$

A et B étant deux constantes que l'on détermine par les conditions limites $p = 0$ pour $r = R_1$ et $r = R_2$; on déduit de là

$$(\varphi)\quad \frac{dp}{dr} = \frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{\varepsilon^2}\frac{k_1 + k_2 - 2a\sigma}{a}\left[-\mathcal{L}r + \frac{1}{2} + \frac{R_2^2\mathcal{L}R_1 - R_1^2\mathcal{L}R_2}{R_2^2 - R_1^2}\right]\frac{1}{r^2}.$$

Les valeurs de $\left(\frac{\rho}{r}\right)$ pour $r = R_1$ et $r = R_2$ que nous voulons obtenir et que nous désignerons par $\left(\frac{\Delta R_1}{R_1}\right)$ et $\left(\frac{\Delta R_2}{R_2}\right)$ s'obtiendront alors en remplaçant successivement dans l'équation (δ), r par R_1 et R_2, p par zéro, et $\frac{dp}{dr}$ par les valeurs tirées de (φ) pour $r = R_1$ et pour $r = R_2$; on

Condensateur quelconque.

(1) $$\Delta U = \left(-\frac{\partial C}{\partial p}\right)\frac{V^2}{2}.$$ (1″)

(1′) $$= \left(\frac{\gamma}{3}+k\right)W.$$ (1‴)

(1″) $$= \int\left(\frac{\gamma}{3}+k\right)\frac{K}{8\pi}H^2\,du.$$

(2) $$\Delta U_1 = \left(\frac{\partial C}{\partial p_1}\right)\frac{V^2}{2}.$$

(3) $$\Delta U_2 = \left(-\frac{\partial C}{\partial p_2}\right)\frac{V^2}{2}.$$

Condensateur sphérique.

(6) $$\frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_1}{U_1} = \frac{R_2^2}{R_1^2}\left\{a+k_1-[2a(1-\sigma)+3k_1+k_2]\left(1-\frac{3}{4R_2}\frac{R_2^4-R_1^4}{R_2^3-R_1^3}\right)\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (13)

(7) $$\frac{\Delta R_2}{R_2} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_2}{U_2} = \frac{R_1^2}{R_2^2}\left\{a+k_1-[2a(1-\sigma)+3k_1+k_2]\left(1-\frac{3}{4R_1}\frac{R_2^4-R_1^4}{R_2^3-R_1^3}\right)\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (14)

(8) $$\frac{\Delta e}{e} = \left\{[a(1-2\sigma)+2k_1+k_2]\frac{R_2^2+R_2R_1+R_1^2}{R_1R_2}\right.$$
$$\left.-[2a(1-\sigma)+3k_1+k_2]\frac{3}{4}\frac{R_2^4-R_1^4}{R_2^3-R_1^3}\frac{R_2+R_1}{R_2R_1}\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (15)

Condensateur sphérique mince.

(6′) $$\frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_1}{U_1} = \left\{a+k_1+\frac{e}{R_1}\left[a(1+\sigma)+\frac{k_1-k_2}{2}\right]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (13′)

(7′) $$\frac{\Delta R_2}{R_2} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_2}{U_2} = \left\{a+k_1-\frac{e}{R_1}\left[a(1+\sigma)+\frac{k_1-k_2}{2}\right]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (14′)

(16)

(17)

(18)

(8′) $$\frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma)-k_2]\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$ (15′)

Condensateur sphérique infiniment mince.

(4‴) $$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{3}\frac{\Delta U_1}{U_1} = (a+k_1)\frac{K}{8\pi}H^2.$$ (9′)

(10′)

(11′)

(5′) $$\frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma)-k_2]\frac{K}{8\pi}H^2.$$ (12′)

quelconque infiniment mince.

$$= \left(\frac{\gamma}{3} + k\right) \frac{K}{8\pi} S \frac{V^2}{e}.$$

$$= \left(\frac{\gamma}{3} + k\right) \frac{K}{8\pi} H^2.$$

ensateur cylindrique.

$$\left[{}_2 - 2a\sigma\right)\left(\frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \mathcal{L}\frac{R_2}{R_1} - \frac{1}{2}\right)\Big] \frac{KV^2}{8\pi R_1^2 \left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)^2}.$$

$$\left[{}_2 - 2a\sigma\right)\left(\frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \mathcal{L}\frac{R_2}{R_1} - \frac{1}{2}\right)\Big] \frac{KV^2}{8\pi R_2^2 \left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)^2}.$$

$$\left[{}_2 - 2a\sigma\right)\left(\frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \mathcal{L}\frac{R_2}{R_1} + \frac{1}{2}\right)\Big] \frac{KV^2}{8\pi R_1 R_2 \left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)^2}.$$

Condensateur plan.

iteur cylindrique mince.

$$\left\{\frac{e}{R_1}\left[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2\right]\right\} \frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

$$\left\{\frac{e}{R_1}\left[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2\right]\right\} \frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

$$\frac{KV^2}{\pi e^2}.$$

$$+ \frac{e}{R_1}\left[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2\right]\Big\} \frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

$$- \frac{e}{R_1}\left[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2\right]\Big\} \frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

$$\sigma) - k_2] \frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

cylindrique infiniment mince.

$$(a + k_1) \frac{K}{8\pi} H^2. \qquad (19') \quad \frac{\Delta L}{L} = (a + k_1) \frac{K}{8\pi} H^2,$$

$$(a + k_1) \frac{K}{8\pi} H^2.$$

$$(a + k_1) \frac{K}{8\pi} H^2,$$

$$\cdot [a(1 + 2\sigma) - k_2] \frac{k}{8\pi} H^2. \qquad (20') \quad \frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma) - k_2] \frac{K}{8\pi}$$

obtient finalement :

$$(13)\quad \frac{\Delta R_1}{R_1} = \left[a+k_1+(k_1+k_2-2a\sigma)\left(\frac{R_1^2}{R_2^2-R_1^2}\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}-\frac{1}{2}\right)\right]\frac{KV^2}{8\pi R_1^2\left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)^2},$$

$$(14)\quad \frac{\Delta R_2}{R_2} = \left[a+k_1+(k_1+k_2-2a\sigma)\left(\frac{R_2^2}{R_2^2-R_1^2}\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}-\frac{1}{2}\right)\right]\frac{KV^2}{8\pi R_2^2\left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)^2}.$$

et l'on déduit de là

$$(15)\quad \frac{\Delta e}{e} = -\left[a+k_1-(k_1+k_2-2a\sigma)\left(\frac{R_1R_2}{R_2^2-R_1^2}\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}+\frac{1}{2}\right)\right]\frac{KV^2}{8\pi R_1R_2\left(\mathcal{L}\frac{R_2}{R_1}\right)}$$

Dans le cas où le *condensateur cylindrique est mince*, c'est-à-dire dans le cas où l'on peut négliger les *puissances de* $\frac{e}{R}$ *supérieures à la première*, ces formules deviennent

$$(13')\quad \frac{\Delta R_1}{R_1} = \left\{a+k_1+\frac{e}{2R_1}[2a(1+\sigma)+k_1-k_2]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2},$$

$$(14')\quad \frac{\Delta R_2}{R_2} = \left\{a+k_1-\frac{e}{2R_1}[2a(1+\sigma)+k_1-k_2]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2},$$

$$(15')\quad \frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma)-k_2]\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

Enfin en *négligeant* $\frac{e}{R_1}$ (*condensateur infiniment mince*) on retomberait évidemment sur les formules déjà vues, (9'), (12').

Variation de longueur du tube. — On trouve facilement :

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[a+k_1+\frac{\sigma}{2}(k_1+k_2-2a\sigma)-\sigma(k_1+k_2-2a\sigma)\frac{\mathcal{L}R_2-\mathcal{L}R_1}{R_2^2-R_1^2}r^2\right]\times\frac{1}{r^2}\frac{KV}{8\pi}$$

et, en ne gardant que la première puissance de $\frac{e}{R_1}$,

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[a+k_1+\frac{\sigma}{2}(k_1+k_2-2a\sigma)-\frac{\sigma}{2}(k_1+k_2-2a\sigma)\left(1-\frac{e}{R_1}\right)\frac{r^2}{R_1^2}\right]\times\frac{1}{r^2}\frac{KV}{8\pi}$$

cet allongement $\frac{\Delta l}{l}$ est *fonction de r ;* les différentes

tranches cylindriques ne subissent pas la même variation de longueur : le tube ne reste pas cylindrique, il se déforme; pour avoir la valeur moyenne de $\frac{\Delta l}{l}$ nous ferons $r = R_1 + \frac{e}{2}$ et nous obtiendrons ainsi

$$\frac{\Delta l}{l} = (a + k_1)\frac{KV^2}{8\pi e^2}. \tag{16}$$

Variation de volume de la cavité. — On a $U_1 = \pi R_1^2 l$ et par suite

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = 2\frac{\Delta R_1}{R_1} + \frac{\Delta l}{l},$$

ce qui donne

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = \left\{3(a + k_1) + \frac{e}{R_1}[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2} \tag{17}$$

et, pour la *variation du volume extérieur*, on obtient

$$\frac{\Delta U_2}{U_2} = \left\{3(a + k_1) - \frac{e}{R_1}[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2]\right\}\frac{KV^2}{8\pi e^2}. \tag{18}$$

CAS DU CONDENSATEUR PLAN (1).

Soit une lame diélectrique plane rectangulaire, à faces parallèles, métallisée sur ses deux faces; l et l' les dimensions perpendiculaires aux lignes de force et e l'épaisseur dans la direction de ces lignes de force : cette épaisseur étant du reste quelconque.

Variation de longueur dans les directions perpendiculaires aux lignes de force. — En raisonnant comme nous l'avons fait pour trouver la variation de longueur du cylindre, on obtiendrait

$$\Delta L = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} L \frac{V^2}{e^2}, \tag{19}$$

$$\frac{\Delta L}{L} = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2, \tag{19'}$$

(1) J'ai déjà traité ce cas particulier dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 1019; 1898.

L désignant la longueur d'une ligne quelconque perpendiculaire aux lignes de force et en particulier l ou l'.

Variation d'épaisseur du diélectrique : première méthode. — En imaginant le diélectrique soumis à une traction parallèle aux lignes de force et en répétant toujours le même raisonnement, on obtient

$$\Delta e = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e}, \tag{20}$$

$$\frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}H^2. \tag{20'}$$

Deuxième méthode. — Mais on peut aussi remarquer que $U = ell'$, on a donc $\frac{\Delta e}{e} = \frac{\Delta U}{U} - 2\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$, et en tenant compte de (1^{IV}) et $(20')$, on obtient

$$\frac{\Delta e}{e} = \left(\frac{\gamma}{3} + k - 2k_1 - 2a\right)\frac{K}{8\pi}H^2.$$

En comparant cette valeur à celle déjà trouvée $(20')$ et se rappelant que $\gamma = 3a(1-2\sigma)$, on obtient la relation $k = 2k_1 + k_2$, déjà démontrée autrement dans l'étude préliminaire.

Résumé des formules. — Énoncés des lois.

1° Condensateurs infiniment minces (et condensateur plan).

Les formules précédemment établies montrent que pour les condensateurs infiniment minces (de forme sphérique ou cylindrique) et pour le condensateur plan, en désignant d'une façon générale par :

L *la longueur d'une ligne quelconque perpendiculaire aux lignes de force,* et par :

e l'épaisseur du diélectrique dans la direction de ces lignes de force, on a

$$\frac{\Delta L}{L} = (a + k_1)\frac{K}{8\pi}H^2 \tag{I}$$

ou

$$(I') \qquad \Delta L = (a + k_1)\frac{K}{8\pi} L \frac{V^2}{e^2},$$

$$(II) \qquad \frac{\Delta e}{e} = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi} H^2.$$

ou

$$II') \qquad \Delta e = -[a(1+2\sigma) - k_2]\frac{K}{8\pi}\frac{V^2}{e}$$

Et maintenant qu'il est *établi* [formule (I)] que *la dilatation est la même dans toutes les directions perpendiculaires aux lignes de force,* et la même quelles que soient la *forme* et la *grandeur* du condensateer, *il devient évident* que si l'on désigne par :

U_1 *le volume d'une cavité,* et par U *le volume de la matière diélectrique,*

$$(III) \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$$

et

$$IV) \qquad \frac{\Delta U}{U} = 2\left(\frac{\Delta L}{L}\right) + \left(\frac{\Delta e}{e}\right)$$

ou, en tenant compte des relations vues plus haut,

$$(III') \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} H^2$$

ou

$$(III'') \qquad \Delta U_1 = 3(a + k_1)\frac{K}{8\pi} U_1 \frac{V^2}{e^2}$$

et

$$(IV') \qquad \frac{\Delta U}{U} = \left(\frac{\gamma}{3} + k\right)\frac{K}{8\pi} H^2$$

ou

$$(IV'') \qquad \Delta U = \left(\frac{\gamma}{3} + k\right)\frac{K}{8\pi} S \frac{V^2}{e},$$

formules qui sont du reste bien celles trouvées directement.

Nous pouvons traduire les formules précédentes sous forme de lois :

Soit en les prenant sous leur forme (I), (II), (III'), (IV') : *Lois des déformations unitaires;*

Soit en prenant les formules équivalentes (I'), (II'), (III''), (IV'') : *Lois des déformations.*

LOIS DES DÉFORMATIONS UNITAIRES.

Toutes les déformations unitaires que subit le diélectrique sont proportionnelles au carré de l'intensité du champ électrique, ou encore proportionnelles au carré du potentiel et à l'inverse du carré de l'épaisseur du diélectrique;

Les coefficients, qui dépendent uniquement de la nature du diélectrique, étant :

$(a+k_1)\frac{K}{8\pi}$, pour les variations de longueur perpendiculairement aux lignes de force et par suite $3(a+k_1)\frac{K}{8\pi}$, pour les variations de volume des cavités;

$-[a(1+2\sigma)-k_2]\frac{K}{8\pi}$, pour les variations de longueur dans la direction des lignes de force;

$\left(\frac{\gamma}{3}+k\right)\frac{K}{8\pi}$, pour les variations de volume de la matière diélectrique;

Par conséquent, *ni la forme, ni la grandeur* du condensateur n'ont *aucune influence.*

LOIS DES DÉFORMATIONS.

Première loi. — *Toute ligne perpendiculaire aux lignes de force* éprouve une variation de longueur *proportionnelle à sa longueur, au carré du potentiel et à l'inverse du carré de l'épaisseur du diélectrique.*

Deuxième loi. — *L'épaisseur du diélectrique* (dans la direction du champ) varie *proportionnellement au carré du potentiel et à l'inverse de cette épaisseur.*

Troisième loi. — *Les cavités éprouvent des variations de volume proportionnelles à leur volume, au carré du potentiel et à l'inverse du carré de l'épaisseur du diélectrique.*

Quatrième loi. — *La matière diélectrique éprouve une variation de volume proportionnelle à la surface du condensateur, au carré du potentiel et à l'inverse de l'épaisseur du diélectrique.*

Remarque. — Cette dernière loi peut encore s'énoncer de la façon suivante : *La matière diélectrique éprouve une variation de volume égale au produit de l'énergie électrique du condensateur par un coefficient* $\left(\frac{\gamma}{3}+k\right)$.

2° Cas général.

Si nous passons maintenant au cas où le condensateur, au lieu d'être infiniment mince (c'est-à-dire $\frac{e}{R}$ négligeable), est seulement *mince* (les puissances de $\frac{e}{R}$ supérieures à la première négligeables) ou plus généralement est d'*épaisseur quelconque,* nous voyons immédiatement par l'inspection des formules que :

Aucune des lois précédentes ne subsiste, sauf celle relative à la proportionnalité entre la grandeur des déformations et le carré du potentiel.

En particulier, pour une même différence de potentiel et une même épaisseur de diélectrique :

Les différentes lignes perpendiculaires aux lignes de force, soit appartenant à un même condensateur (exemple : lignes circulaires et génératrices du cylindre), soit à des

condensateurs de même forme, mais de grandeurs différentes, soit à des condensateurs de formes différentes, *subissent des dilatations unitaires inégales.*

Il s'ensuit que la *variation unitaire de volume des cavités est différente* pour un cylindre et pour une sphère, ou pour des sphères de rayons différents, etc.;

Et aussi que la *relation* $\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ *n'est plus exacte* (sauf si U_1 et L se rapportent à un *même* condensateur de forme *sphérique*).

Complément à la théorie précédente. Cas où les armatures sont indépendantes du diélectrique.

Dans tout ce qui précède nous avons supposé que les *armatures du condensateur subissaient les mêmes déformations que les surfaces diélectriques en contact.*

C'est ce qui arrive, par exemple, lorsque les armatures sont formées par la métallisation de la surface du diélectrique lui-même (argentures, feuilles d'étain collées, etc.) ou par des liquides.

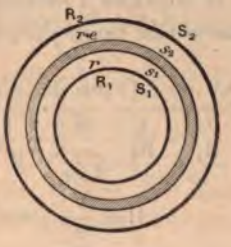
Mais il est intéressant de se rendre compte de ce que deviennent les lois dans le cas moins usuel où les *armatures seraient indépendantes du diélectrique,* c'est-à-dire dans le cas où il existerait entre les armatures et le diélectrique solide un intervalle d'air ou de vide, la surface et la distance des armatures restant alors invariables malgré la déformation du diélectrique.

Cette étude serait tout à fait analogue à celle qui vient d'être faite, aussi je ne la répéterai pas entièrement. Je me bornerai à traiter quelques cas simples (condensateurs à lame diélectrique sphérique infiniment mince ou à lame plane) pour lesquels les résultats donneront lieu plus loin à des remarques intéressantes.

LAME DIÉLECTRIQUE SPHÉRIQUE INFINIMENT MINCE.

Soient R_1 et R_2 les rayons de deux armatures r et $(r+e)$

Fig. 7.



ceux de la lame diélectrique interposée (e très petit par rapport à r); la capacité d'un tel condensateur est

$$C = \frac{1}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{K-1}{K}\frac{e}{r^2}}.$$

En désignant par U_1 le volume de la cavité intérieure à la lame diélectrique et par p_1 une pression s'exerçant sur la face interne s_1 de cette lame, les raisonnements déjà vus conduisent à

$$\Delta U_1 = \left(\frac{\partial C}{\partial p_1}\right)\frac{V^2}{2},$$

en se servant des formules de déformation élastique de la sphère mince et d'après la valeur de la capacité, donnée plus haut, on arrive à

$$(21) \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta L}{L} = 3[-a(K-1)K + k_1 K]\frac{1}{8\pi}H^2.$$

et par des calculs analogues

$$(22)\qquad \frac{\Delta U}{U} = \left[-\frac{\gamma}{3}(K-1)K + kK \right] \frac{1}{8\pi} H^2,$$

$$(23)\qquad \frac{\Delta e}{e} = [a(1+2\sigma)(K-1)K + k_2 K] \frac{1}{8\pi} H^2.$$

Dans ces formules H *désigne l'intensité du champ électrique à l'intérieur de la lame diélectrique solide ;* on a donc

$$H = \frac{1}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{K-1}{K}\frac{e}{r^2}} \frac{V}{Kr^2},$$

qui devient

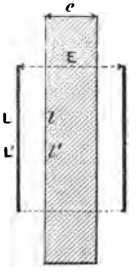
$$H = \frac{V}{e},$$

si l'*intervalle d'air* compris entre les armatures et le diélectrique solide *est infiniment mince.*

LAME DIÉLECTRIQUE PLANE.

Considérons une lame diélectrique plane rectangulaire, de dimensions ll' et d'épaisseur e placée entre deux arma-

Fig. 8.



tures de dimensions L et L' et distantes l'une de l'autre de E.

Nous distinguerons deux cas :

Premier cas. — *Le diélectrique déborde les arma-*

tures; alors $C = \frac{LL'}{4\pi\left[E - e + \frac{e}{K}\right]}$ et des calculs analogues à ceux déjà vus conduisent à

$$(24) \qquad \frac{\Delta l}{L} = [-a\sigma(K-1)K + k_1 K]\frac{1}{8\pi}H^2,$$

$$(25) \qquad \frac{\Delta e}{e} = [a(K-1)K + k_2 K]\frac{1}{8\pi}H^2,$$

où H désigne l'intensité du champ dans la lame diélectrique

$$H = \frac{V}{K(E-e)+e},$$

expression qui devient

$$H = \frac{V}{e},$$

dans le cas où $(E - e)$ est infiniment petit, c'est-à-dire lorsque les armatures ne sont séparées de la lame diélectrique que par une couche d'air infiniment mince.

Deuxième cas. — *Les armatures débordent le diélectrique;* alors $C = \frac{ll'}{4\pi\left(E - e + \frac{e}{K}\right)} + \frac{LL' - ll'}{4\pi E}$, on arrive dans ce cas aux formules

$$(26) \quad \begin{cases} \dfrac{\Delta l}{l} = \left[a(1-\sigma)\dfrac{K(E-e)+e}{e} - a\sigma(K-1) + k_1\right] \\ \qquad \times \dfrac{K}{8\pi}H^2 - \dfrac{E}{e}a(1-\sigma)\dfrac{H'^2}{8\pi}, \end{cases}$$

$$(27) \quad \begin{cases} \dfrac{\Delta e}{e} = \left[-2a\sigma\dfrac{K(E-e)+e}{e} + a(K-1) + k_2\right] \\ \qquad \times \dfrac{K}{8\pi}H^2 + \dfrac{E}{e}2a\sigma\dfrac{H'^2}{8\pi}, \end{cases}$$

où H a la même valeur $\frac{V}{K(E-e)+e}$ que plus haut, et où H' désigne l'intensité du champ électrique dans l'air, c'est-à-dire $H' = \frac{V}{E}$.

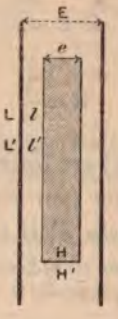
Dans le cas où $(E - e)$ *est infiniment petit,* ces formules deviennent

$$(26') \quad \frac{\Delta l}{l} = [a(1-\sigma)(K-1) - a\sigma(K-1)K + k_1 K]\frac{H^2}{8\pi},$$

$$(27') \quad \frac{\Delta e}{e} = [-2a\sigma(K-1) + a(K-1)K + k_2 K]\frac{H^2}{8\pi},$$

et, en outre, $H' = H = \frac{V}{e}$.

Fig. 9.



Première remarque. — Les formules de déformation sont différentes pour les deux cas ; il est évident que, dans la réalité, la transition n'est pas brusque : la déformation change progressivement à mesure que les dimensions de la lame augmentent depuis les valeurs pour lesquelles cette lame est franchement comprise entre les armatures jusqu'aux valeurs pour lesquelles elle déborde nettement ces armatures.

Deuxième remarque. — Nous n'avons pas tenu compte des perturbations sur les bords de la lame ou des armatures, car elles sont sans influence, comme nous l'avons déjà dit, pourvu que les dimensions du condensateur soient assez grandes pour que, dans l'expression de la capacité, le terme relatif à ces bords soit négligeable par rapport aux autres.

Lame sphérique infiniment mince.....

(21) $$\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta R_1}{R_1} = 3\left[-a(K-1)K + k_1 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

(23) $$\frac{\Delta e}{e} = \left[a(1+2\sigma)(K-1)K + k_2 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

(22) $$\frac{\Delta U}{U} = \left[-\frac{\gamma}{3}(K-1)K + kK\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

avec $$H = \frac{1}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} - \frac{K-1}{K}\frac{e}{r^2}}\frac{V}{Kr^2}.$$ | avec $$H = \frac{V}{e}.$$

Lame plane

qui déborde les armatures.

(24) $$\frac{\Delta l}{L} = \left[-a\sigma(K-1)K + k_1 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

(25) $$\frac{\Delta e}{e} = \left[\quad a\quad (K-1)K + k_2 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

avec $$H = \frac{V}{K(E-e)+e}.$$ | avec $$H = \frac{V}{e}.$$

comprise entre les armatures.

(26) $$\frac{\Delta l}{l} = \left[a(1-\sigma)\frac{K(E-e)+e}{e} - a\sigma(K-1) + k_1\right] \times \frac{K}{8\pi}H^2 - \frac{E}{e}a(1-\sigma)\frac{H'^2}{8\pi},$$

(26') $$\frac{\Delta l}{l} = \left[a(1-\sigma)(K-1) - a\sigma(K-1)K + k_1 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

(27) $$\frac{\Delta e}{e} = \left[-2a\sigma\frac{K(E-e)+e}{e} + a(K-1) + k_2\right] \times \frac{K}{8\pi}H^2 + \frac{E}{e}2a\sigma\frac{H'^2}{8\pi},$$

(27') $$\frac{\Delta e}{e} = \left[-2a\sigma(K-1) + a(K-1)K + k_2 K\right]\frac{H^2}{8\pi},$$

avec $$H = \frac{V}{K(E-e)+e} \quad \text{et} \quad H' = \frac{V}{E}.$$ | avec $$H = \frac{V}{e}.$$

Conclusions. — En examinant les formules que nous venons d'obtenir (21) à (27'), nous voyons que :

1° *Si l'intervalle d'air est infiniment mince, les déformations unitaires sont encore proportionnelles au carré du potentiel et à l'inverse du carré de l'épaisseur* (c'est-à-dire proportionnelles au carré de l'intensité du champ dans le diélectrique; quant aux *coefficients, les termes en* k, k_1, k_2 *sont les mêmes,* mais les *termes qui dépendent des coefficients élastiques sont différents* comme grandeur et même comme signe de ceux obtenus dans le cas du contact entre les armatures et le diélectrique (1).

La dilatation dans les directions perpendiculaires aux lignes de force est différente pour une même lame plane selon les conditions [formules (24) et (26')] et différente de celle relative à une lame sphérique infiniment mince (2) [formule 21)]; par suite, *la relation*

$$\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta L}{L} \qquad \text{(III)}$$

n'est plus générale (3) (elle subsiste évidemment pour U_1 et L se rapportant à une même sphère).

---

(1) Cette différence entre les coefficients relatifs aux deux cas est due à ce que, lorsque l'armature est adhérente au diélectrique, celui-ci est soumis à la *pression* électrostatique $P = \frac{K H^2}{8\pi}$, tandis que, lorsqu'elle en est séparée par un intervalle d'air, ce diélectrique est soumis à une *traction* $q = K(K-1)\frac{H^2}{8\pi}$ (*voir* plus loin, p. 327 à 331).

(2) Le calcul montrerait même que la dilatation devient, dans ce cas, différente pour les diverses lignes perpendiculaires aux lignes de force d'un *même condensateur cylindrique* (lignes circulaires et génératrices).

(3) Je rappelle que (p. 30), au contraire, lorsque l'armature adhère au diélectrique, la dilatation est la même pour les *différentes directions* perpendiculaires aux lignes de force *d'un même condensateur* (génératrices et lignes circulaires d'un cylindre), et aussi la même pour des *condensateurs de forme et de grandeurs différentes* [formule (I)], de sorte que la relation (III) était *générale*, U_1 désignant la capacité d'*un condensateur quelconque* et L la longueur d'une ligne perpendiculaire aux lignes de force d'*un autre condensateur quelconque*.

2° *Si l'intervalle d'air est quelconque :* la loi de la proportionnalité de la déformation au carré du potentiel subsiste seule.

DEUXIÈME PARTIE.

CAUSES DES DÉFORMATIONS ÉLECTRIQUES DES DIÉLECTRIQUES.

Nous diviserons cette recherche en deux Parties :

1° Causes des déformations correspondantes aux formules, abstraction faites des termes en k_1, k_2, k;

2° Causes des déformations correspondantes aux termes en k_1, k_2, k.

I. — Déformations correspondantes aux formules (abstraction faite des termes en k_1, k_2, k).

Nous allons essayer de trouver un système de forces qui en agissant sur le diélectrique produirait ces déformations.

Occupons-nous d'abord des cas dans lesquels les *armatures sont indépendantes du diélectrique.*

1° *Condensateur plan dont le diélectrique déborde les armatures.* — Les formules (24), (25) donnent dans ce cas, pour la déformation,

$$\frac{\Delta l}{L} = -a\sigma K(K-1)\frac{H^2}{8\pi}, \tag{24}$$

$$\frac{\Delta e}{e} = aK(K-1)\frac{H^2}{8\pi}, \tag{25}$$

qu'on peut imaginer produite par une *traction parallèle aux lignes de force* égale, par unité de surface de AB ou CD, à $q = K(K-1)\frac{H^2}{8\pi}$ (*fig.* 10).

2° *Condensateur plan dont les armatures débordent le diélectrique.* — Nous prendrons, pour abréger, le cas où la lame d'air est infiniment mince ; la déformation est

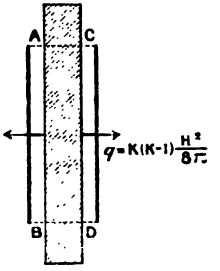
alors donnée par les formules vues

$$(26') \qquad \frac{\Delta l}{l} = [a(1-\sigma)(K-1) - a\sigma K(K-1)]\frac{H^2}{8\pi}$$

et

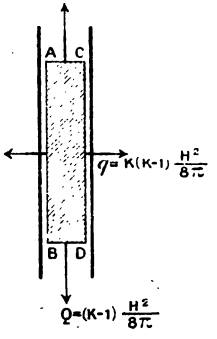
$$(27') \qquad \frac{\Delta e}{e} = [-2a\sigma(K-1) + aK(K-1)]\frac{H^2}{8\pi}.$$

Fig. 10.



Il est facile de voir que pour produire une telle déformation il faut imaginer en outre, de la traction q parallèle aux lignes de force, du cas précédent, une *traction perpendiculaire aux lignes de force,* égale par unité de surface de AC, BD à $Q = (K-1)\frac{H^2}{8\pi}$ (*fig.* 11).

Fig 11.



3° *Lame sphérique.* — Les formules (21), (22), (23), relatives à ce cas, correspondent à des tractions suivant les

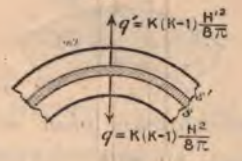
lignes de force

$$q = K(K-1)\frac{H^2}{8\pi} \quad \text{et} \quad q' = K(K-1)\frac{H'^2}{8\pi},$$

H et H′ désignant les intensités du champ électrique dans le diélectrique sur les deux faces s et s'; etc.

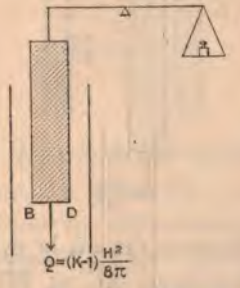
Or, et c'est là ce qui est à remarquer, ces *forces* (1°), (2°), (3°) *ne sont pas fictives : leur existence a été démontrée par des expériences de M. Pellat* (1), au moins pour le cas

Fig. 12.



du condensateur plan; ainsi il a montré que si une lame diélectrique suspendue au fléau d'une balance à l'une de ses extrémités BD entre les armatures d'un condensateur, au moment de la charge le fléau s'incline du côté de la lame et, pour le ramener à sa position primitive, il faut

Fig. 13.



mettre dans les plateaux des poids sensiblement égaux à $\frac{(K-1)H^2}{8\pi} \times$ surface BD (*fig.* 13).

(1) *Forces électriques agissant sur un diélectrique non électrisé* (*Annales de Physique et Chimie*, 7ᵉ série, t. IV; 1895. — *Journal de Physique*, 3ᵉ série, t. V, p. 525).

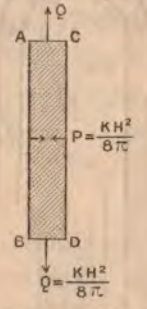
Passons maintenant aux cas où *les armatures sont en contact avec le diélectrique* et en suivent les déformations.

1. *Condensateur sphérique.* — Les *pressions électrostatiques* $P = \frac{KH^2}{8\pi}$ et $P' = \frac{KH'^2}{8\pi}$ qui s'exercent sur les deux faces du diélectrique suffisent à produire les déformations données par les formules (6), (7), (8) (abstraction faite, naturellement des termes en k_1, k_2, k) (*fig.* 14).

Fig. 14.

2. Pour les *condensateurs plan* ou *cylindrique*, les déformations exigent, en outre des pressions électrostatiques P, des *tractions perpendiculaires aux lignes de force* $Q = \frac{KH^2}{8\pi}$ (*fig.* 15).

Fig. 15.



Remarque. — Dans le cas où le cylindre est terminé par des calottes sphériques, AC et BD ne sont plus des surfaces de discontinuité pour le diélectrique, mais on voit alors facilement d'où proviennent ces *tractions* $Q = \frac{KH^2}{8\pi}$: elles sont les *résultantes des pressions électrostatiques sur les deux faces des calottes*. En effet, soient p et p' les pressions électrostatiques sur les deux surfaces

S et S′ : $p = \frac{KH^2}{8\pi}$, $p' = \frac{KH'^2}{8\pi}$; la composante suivant z de la résultante des pressions électrostatiques sur deux éléments correspondants s et s' sera

$$z = (ps - p's')\cos\alpha = \frac{K}{8\pi}(H^2 s - H'^2 s')\cos\alpha,$$

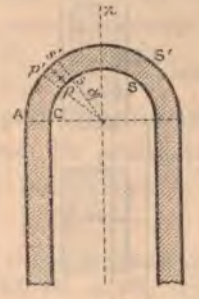
et comme $Hs = H's'$ et $\frac{s}{s'} = \left(1 - \frac{2e}{R}\right)$, on a

$$z = \frac{K}{8\pi} H^2 s \frac{2e}{R}\cos\alpha = \frac{KH^2}{8\pi}\frac{2e}{R} s\cos\alpha,$$

$$\Sigma z = \frac{KH^2}{8\pi}\frac{2e}{R}\Sigma s\cos\alpha = \frac{KH^2}{8\pi}\frac{2e}{R}\pi R^2 = \frac{KH^2}{8\pi} \times (2\pi R e),$$

ce qui est bien une traction $\left(\frac{KH^2}{8\pi}\right)$ par unité des surfaces de la section annulaire $(2\pi R e)$.

Fig. 16.



En résumé, *les déformations électriques correspondantes aux termes où n'entrent pas les coefficients* (k_1, k_2, k) *ne sont que les déformations élastiques dues aux forces qui s'exercent sur un diélectrique non électrisé placé dans un champ électrique,* forces mises en évidence par les *expériences de M. Pellat* et qui deviennent les *pressions électrostatiques* (¹) pour les portions de surface où le diélectrique est au contact des armatures.

(¹) A ce sujet remarquons que, lorsque le diélectrique n'est pas en contact avec les armatures, nous venons de voir qu'il est soumis à des

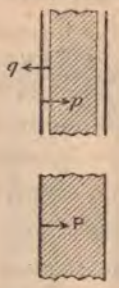
NOTE SUR L'EXPLICATION DES DÉFORMATIONS ÉLECTRIQUES PAR LES PRESSIONS ÉLECTROSTATIQUES.

D'après ce qui précède, c'est seulement dans le cas des *condensateurs fermés* à armatures adhérentes au diélectrique (*condensateur sphérique* et *condensateur cylindrique avec calottes terminales*) *que les pressions électrostatiques suffisent à rendre compte des déformations électriques des diélectriques* (abstraction faite des termes en k_1, k_2, k).

---

tractions parallèles aux lignes de force $q = K(K-1)\frac{H^2}{8\pi}$; en outre, la pression électrostatique qui agit alors sur l'armature est $p = \frac{K^2H^2}{8\pi}$ (1)

Fig. 15 *bis*.



Quand au contraire il y a contact entre l'armature et le diélectrique, celui-ci est soumis à une pression électrostatique $P = \frac{KH^2}{8\pi}$ et il est facile de s'assurer que $P = (p - q)$, ce qui s'énonce :

La pression électrostatique, lorsqu'il y a contact entre l'armature et le diélectrique, est la différence entre la pression électrostatique p qui s'exercerait sur l'armature et la traction q qui agirait sur le diélectrique si ce contact n'existait pas, c'est-à-dire s'il y avait un intervalle d'air entre l'armature et le diélectrique. Je crois que cette relation n'avait pas encore été signalée.

(1) Cette valeur de p est facile à obtenir; soient, en effet, H' l'intensité du champ dans l'interstice d'air et μ la densité électrique sur l'armature, $p = \frac{1}{2}H'\mu = \frac{1}{2}H'\frac{H'}{4\pi} = \frac{H'^2}{8\pi}$; or $H' = KH$, donc $p = \frac{K^2H^2}{8\pi}$.

Plusieurs auteurs avaient déjà calculé cet effet de déformation dû aux pressions électriques agissant sur le diélectrique d'un *condensateur sphérique infiniment mince* (¹); ils étaient bien arrivés à notre formule

$$\text{(III')} \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3a\frac{KV^2}{8\pi e^2}$$

(ou à des formules équivalentes); mais, quand on comparait les résultats numériques calculés d'après cette formule avec ceux des expériences, il n'y avait nullement accord; ceci est dû en partie à ce que l'on *omettait le terme en* k_1, mais aussi à des défectuosités expérimentales sur lesquelles je reviendrai plus loin (²).

M. Quincke avait également essayé de calculer l'effet des pressions électriques sur le *condensateur cylindrique* infiniment mince fermé aux deux bouts par des calottes hémisphériques (³), mais la formule à laquelle il arrive (et qui est équivalente à $\frac{\Delta U_1}{U_1} = \frac{5}{2}a\frac{KV^2}{8\pi e^2}$) est inexacte [*voir* (III')]; la cause en est qu'il part d'une formule élastique de Lamé qui suppose *uniformes* les pressions intérieure et extérieure au cylindre, ce qui n'est pas le cas ici : les pressions

(¹) KORTEWEG, *Note à propos du phénomène observé par M. Duter*, (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 338; 1879). QUINCKE, *Electrische Untersuchungen*. (*Wied. Ann.*, t. XIX, p. 573; 1883. BOUTY (*Cours de Physique*, 4ᵉ édition, t. IV, 1ʳᵉ partie, p. 239).

(²) A propos des déformations du condensateur sphérique dues aux pressions électriques, je tiens à rectifier nettement une erreur commise par plusieurs auteurs [VASCHY (*Traité d'Élect. et de Magn.*, t. I, p. 107; 1890); DÜTER (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 828; 1878)] : « Ces pressions électrostatiques devraient produire, disent-ils, une diminution de volume de la cavité au lieu de l'augmentation observée. » Ceci ne serait exact que si ces pressions électrostatiques étaient les mêmes sur les deux faces; or on a, au contraire, $P > P'$ puisque $H > H'$; par suite, les pressions électrostatiques doivent bien produire la dilatation de la cavité calculée précédemment.

(³) QUINCKE, *Electrische Untersuchungen* (*Wied. Ann.*, t. XIX, p. 569; 1883).

électrostatiques p'_1, p'_2 sur les faces des calottes terminales étant différentes des pressions électrostatiques p_1, p_2 sur les parois latérales cylindriques.

II. — **Déformations correspondantes aux termes en** (k_1, k_2, k).

Nous avons vu que les formules des déformations électriques comprennent deux sortes de termes :

Les premiers (indépendants des coefficients k_1, k_2, k) sont essentiellement variables, selon que le diélectrique est en contact ou non avec les armatures, les déborde ou est compris entre elles, conditions qui sont celles qui font varier les forces extérieures que nous savons agir sur ce diélectrique et auxquelles on doit attribuer ces déformations.

Les autres termes (en k_1, k_2, k) sont, au contraire, *toujours les mêmes*, quelles que soient ces conditions; *ils dépendent uniquement du diélectrique et de l'intensité du champ qui y est créé;* en outre, *les forces extérieures connues qui agissent sur la matière diélectrique ne les font pas prévoir;* il semble donc tout naturel de chercher leur explication dans une modification de l'état moléculaire de la matière diélectrique; nous admettrons donc que :

La modification de l'éther qui constitue la production du champ électrique est accompagnée d'une modification de l'état moléculaire de la matière superposée à l'éther, en vertu de laquelle l'élément de volume matériel situé en un point où l'intensité du champ est H, *tend à se contracter de* $\left(-k_2 \frac{H^2}{8\pi}\right)$ *dans la direction du champ et à se dilater de* $\left(k_1 \frac{H^2}{8\pi}\right)$ *dans les directions perpendiculaires* (1).

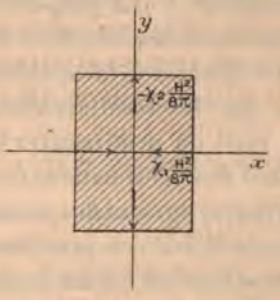
(1) Lorsqu'on expose un corps à un *rayonnement calorifique, le mouvement vibratoire de l'éther produit un changement dans l'état*

Remarque. — Il est facile de voir que, pour produire mécaniquement la même déformation de l'élément de volume matériel, il faudrait lui appliquer :

Une force de contraction $\left(\chi_1 \frac{H^2}{8\pi}\right)$ dans la direction du champ ;

Une force d'extension $\left(-\chi_2 \frac{H^2}{8\pi}\right)$ dans les directions perpendiculaires ; χ_1 et χ_2 désignant les coefficients définis dans l'étude préliminaire et dont nous avons donné, à ce moment, l'expression en fonction de k_1 et k_2.

Fig. 17.



Les déformations produites par ces forces seraient, en effet,

$$\frac{\Delta y}{y} = +a\sigma\chi_1\frac{H^2}{8\pi} - (a-a\sigma)\chi_2\frac{H^2}{8\pi}$$
$$= \frac{H^2}{8\pi}a[\sigma(\chi_1+\chi_2)-\chi_2] = k_1\frac{K H^2}{8\pi}$$

d'après la valeur de k_1 donnée par la formule (1) de l'étude préliminaire ;

$$\frac{\Delta x}{x} = -a\chi_1\frac{H^2}{8\pi} + 2a\sigma\chi_2\frac{H^2}{8\pi} = \frac{H^2}{8\pi}a(2\sigma\chi_2-\chi_1) = k_2\frac{K H^2}{8\pi}$$

d'après la valeur de k_2 donnée par la formule (2) de l'étude préliminaire.

---

moléculaire du corps (qui constitue l'élévation de température) *en vertu duquel chaque élément de volume tend à se dilater également dans toutes les directions.*

TROISIÈME PARTIE.

REVUE ET DISCUSSION DES THÉORIES PRÉCÉDEMMENT FAITES.

Les travaux théoriques concernant ces phénomènes peuvent être classés en deux catégories (à part les notes de M. Moutier que nous analyserons en commençant) :

Première catégorie. — La plupart des auteurs qui ont fait l'*étude des pressions au sein des diélectriques solides polarisés* en ont déduit les déformations correspondantes.

Nous verrons que les résultats ainsi obtenus sont en général exacts; mais on peut trouver défectueux de faire dépendre le calcul des déformations (mesurables directement par l'expérience) de celui des pressions (inaccessibles à l'expérience); en outre ces pressions sont d'un calcul laborieux, leur application à l'étude des déformations est délicate, ce qui a donné lieu parfois à des erreurs; enfin et surtout, la *polarisation des diélectriques,* base même de ces théories, est sujette à bien des controverses.

Deuxième catégorie. — C'est justement pour se mettre à l'abri des critiques dont peuvent être l'objet les théories précédentes, fondées sur la polarisation des diélectriques, que des essais de *théorie thermodynamique* de ces phénomènes ont été tentés par divers physiciens; mais, parmi ces essais, les uns n'ont pas abouti; les autres (où du reste on n'abordait que les cas les plus simples, et encore en négligeant les variations des constantes diélectriques par les déformations) avaient conduit à des résultats en désaccord soit entre eux, soit avec ceux obtenus par la méthode précédente (1).

(1) Je conserverai dans ce qui suit les notations employées dans les parties précédentes; je transformerai avec ces notations les formules des divers auteurs.

Nous expliquerons les motifs de ces contradictions à mesure que celles-ci se présenteront.

M. Moutier énonce dans une première Note (1) le théorème suivant :

Un conducteur doit éprouver, quand on l'électrise à température et pression constantes, une augmentation de volume $\Delta U = \frac{\gamma}{3} W$.

Dans une deuxième Note (2) il ajoute :

On pourrait voir de même que la dilatation électrique d'un condensateur est proportionnelle à l'énergie électrique; pour un condensateur mince on a donc

$$\Delta U = \frac{\gamma}{3} \frac{S}{8\pi} \frac{V^2}{e}.$$

Je ferai remarquer en passant qu'il faut faire une petite distinction entre les deux cas : dans le premier il s'agit de la variation de volume du conducteur, γ désigne le coefficient de compressibilité de la matière conductrice; dans le deuxième cas, on étudie la déformation électrique du diélectrique du condensateur, γ devra désigner le coefficient de compressibilité de cette matière diélectrique et non celle du métal des armatures.

La démonstration de M. Moutier est basée sur le *théorème de Clausius sur le mouvement stationnaire d'un système de points matériels*, c'est-à-dire, en somme, sur une simple hypothèse concernant la nature du mouvement qui constitue la chaleur.

Il n'est fait mention nulle part de la constante diélectrique (qui est prise implicitement égale à 1); dans le cas du conducteur, cela revient à imaginer ce conducteur placé dans le vide, ce qui est plausible; mais dans le cas du condensateur on ne peut plus faire abstraction de la con-

(1) *Bulletin de la Société philomathique de Paris*, 7e série, t. III, p. 88; 1878-1879.

(2) *Bulletin de la Société philomathique de Paris*, 7e série, t. IV, p. 182; 1879-1880.

stante diélectrique du diélectrique solide, ni de ses variations : c'est ce qui nous a conduit à la formule (IV″) au lieu de celle de M. Moutier. Enfin la seconde Note se termine par ces mots :

« Les lois ci-dessus sont bien celles trouvées expérimentalement par M. Duter. » Or il y a là une confusion de termes que nous retrouverons du reste chez plusieurs auteurs (1).

Dans sa démonstration M. Moutier *a en effet étudié uniquement la variation de volume de la matière diélectrique,* tandis que M. Duter *a mesuré expérimentalement la variation de volume de la cavité de son condensateur sphérique ;* et c'est par une simple coïncidence que les lois expérimentales (erronées) de la variation de volume de la cavité, trouvées par M. Duter, semblaient être confirmées par les lois (exactes) de la variation de volume de la matière diélectrique, établies par M. Moutier.

PREMIÈRE CATÉGORIE.

Dans cette catégorie sont comprises, en particulier, les théories de ces phénomènes faites par les physiciens allemands : **Korteweg** (2), **Lorberg** (3), **Kirchhoff** (4). En étendant aux diélectriques la théorie de Poisson sur le magnétisme induit, ils ont trouvé simultanément et indépendamment, par des voies différentes (Lorberg : p. 305 à 315 ; Kirchhoff : p. 52 à 63) les résultats suivants :

Un élément de surface pris à l'intérieur du diélectrique doit être soumis à une traction normale $\frac{K+\chi_1}{8\pi}H^2$ s'il est perpendiculaire aux lignes de force ; une pression normale

(1) Vaschy, *Théorie de l'électricité*, p. 71 ; *Comptes rendus*, t. CIV, p. 52, 1887 ; *Traité d'Électricité et de Magnétisme*, t. I, p. 107-108. Duhem, *Le potentiel thermodynamique*, p. 215, et *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, t. II, p. 447-448.

(2) Korteweg, *Wied. Ann.*, Band IX, p. 48 et suiv.; 1880.

(3) Lorberg, *Wied. Ann.*, Band XXI, p. 300 et suiv.; 1884.

(4) Kirchhoff, *Wied. Ann.*, Band XXIV, p. 52 et suiv.; 1885.

$\frac{K-\chi_2}{8\pi}H^2$ s'il est parallèle aux lignes de force ; ces formules redonnent du reste celles trouvées par Maxwell, à condition de négliger, comme il l'avait fait, la variation de la constante diélectrique avec les déformations (c'est-à-dire χ_1 et χ_2); on retrouve ainsi celles établies par Helmholtz pour les fluides en faisant $\chi_1 = \chi_2$, c'est-à-dire en supposant que les variations de la constante diélectrique ne dépendent que des variations de volume ou de densité.

Ceci posé : en appliquant les formules de Lamé sur l'élasticité, ils calculent les déformations du diélectrique sous l'action de ces forces.

Par cette méthode, *Korteweg* (1) a pu établir les formules de déformation électrique de la sphère infiniment mince ; *Kirchhoff* (2), celles de la sphère d'épaisseur quelconque, et *Lorberg* (3), celles qui donnent les variations de capacité du condensateur sphérique ainsi que les variations de capacité et de longueur du condensateur cylindrique.

Les formules qu'ils obtiennent pour le condensateur sphérique s'accordent avec celles trouvées dans notre théorie, mais sont d'apparence plus compliquée; ce qui résulte en partie de l'emploi des coefficients χ_1, χ_2 au lieu de k_1, k_2 que j'ai définis au début.

Quant aux formules établies par M. Lorberg pour le condensateur cylindrique, elles sont inexactes.

Pour le condensateur cylindrique infiniment mince avec calottes terminales, on aurait, d'après lui,

$$\frac{\Delta L}{L} = a\left[(1+h^2)\left(\frac{K}{8\pi}+\frac{\alpha}{2}\right)-(1-\sigma)\frac{\alpha+\beta}{2}\right]\frac{V^2}{e^2}$$

avec

$$\alpha = \frac{\chi_1}{4\pi}, \qquad \beta = \frac{\chi_2}{4\pi};$$

h^2 étant un coefficient qui dépend de la calotte terminale

(1) *Loc. cit.*, p. 53 à 57.
(2) *Loc. cit.*, p. 66 à 74.
(3) *Loc. cit.*, p. 315 à 322.

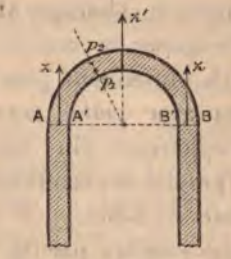
et serait nul pour une calotte d'épaisseur grande par rapport à celle du tube (ou pour un cylindre ouvert); égal à 1 si la calotte a même épaisseur que le tube; tandis qu'il faut faire $h^2 \equiv 0$ pour retrouver la formule que j'ai établie

$$(I) \qquad \frac{\Delta L}{L} = (a + k_1)\frac{KV^2}{8\pi e^2}.$$

Cette divergence est due à l'erreur suivante, commise par Lorberg :

A la page 318, en écrivant les conditions d'équilibre élastique du cylindre supposé d'abord ouvert aux deux bouts, il introduit les forces $z = \frac{KH^2}{8\pi}$ qui doivent agir sur les éléments AA′, BB′ de surface de discontinuité du diélectrique.

Fig. 18.



A la page 320, en voulant tenir compte de l'influence de la calotte terminale, il montre que les pressions électrostatiques $p_1 > p_2$ donnent une résultante de traction z' parallèle à l'axe : $z' = h^2\frac{KH^2}{8\pi}$, $h^2 = 0$ si la calotte est très épaisse, et alors $z' = 0$; $h^2 = 1$ si la calotte a même épaisseur que le cylindre, et alors $z' = \frac{KH^2}{8\pi}$; et il tient compte de l'action déformante de z' agissant sur la partie cylindrique; c'est là où est l'erreur; en effet, si la calotte a même épaisseur que le cylindre, on doit bien tenir compte de z', mais comme il n'y a plus discontinuité en AA′, on doit supprimer les forces z.

Si, au contraire, la calotte est très épaisse par rapport au cylindre, le champ passe de H à o quand on traverse AA′, les forces z existent, mais $z' = 0$.

En résumé, Lorberg a introduit doublement, sous deux formes différentes, l'influence de la calotte terminale; il est donc naturel qu'en supprimant z', c'est-à-dire en faisant $h^2 \equiv 0$, on retombe sur la formule exacte (I).

Dans le même ordre d'idées, signalons encore deux Notes de

M. Vaschy (1) dans lesquelles, en se basant sur la valeur $\frac{KH^2}{8\pi}$ donnée par Maxwell pour les forces agissant à l'intérieur des diélectriques, et en admettant que la matière pondérable subît l'action, non de la force totale, mais d'une fraction α de cette force (le reste s'exerçant sur l'éther), il arrive, pour la variation de volume de la matière diélectrique, à la formule $\Delta U = \alpha \frac{\gamma}{3} W$; il fait ensuite l'hypothèse $\alpha = \frac{K-1}{K}$, tandis que, en réalité, il faut faire $\alpha = 1$ pour retrouver la formule (1′) (abstraction faite de k).

M. Duhem (2), après avoir fait une étude complète des *pressions au sein des solides polarisés,* en déduit les équations générales des déformations; le seul cas particulier qu'il traite (3) est celui du diélectrique d'un condensateur plan (non en contact avec les armatures) pour lequel il conclut que :

« Le diélectrique doit se dilater uniformément dans toutes les directions, la variation de volume unitaire étant $\frac{\Delta U}{U} = \gamma c \frac{V^2}{2e^2}$ »;

c désignant l'analogue pour les diélectriques du coefficient d'aimantation des substances magnétiques.

---

(1) Vaschy, *Comptes rendus,* t. CIII, p. 1186; 1886; t. CIV, p. 51; 1887. *Voir* aussi : *Traité d'Élect. et de Mag.*, t. I, p. 106.

(2) *Leçons sur l'Elect. et le Mag.*, t. II, liv. XII.

(3) *Loc. cit.*, p. 446-448.

Ces résultats sont inexacts [formules (26′) et (27′)], ce qui n'est pas étonnant, car, pour traiter ce cas, M. Duhem lui applique une formule *établie en supposant le coefficient d'aimantation très petit*, ce qui reviendrait à admettre que, pour le diélectrique, $\frac{K-1}{4\pi}$ est très petit, *hypothèse évidemment inadmissible pour les diélectriques solides* (1).

DEUXIÈME CATÉGORIE.

Arrivons maintenant aux essais de théorie thermodynamique de ces phénomènes.

M. Vaschy (2) avait ébauché cette étude en abordant le cas simple d'une *lame diélectrique plane;* mais, par suite d'erreurs faciles à apercevoir, il arrive, en particulier (p. 121), à ce résultat inexact [*voir* notre formule (19)] que Δl serait proportionnelle à l'énergie électrique du condensateur, c'est-à-dire à $\frac{V^2}{e}$.

M. Duhem (3) a appliqué à ces phénomènes sa théorie du potentiel thermodynamique: voici les résultats auxquels il arrive :

1° *Une lame diélectrique*, couverte sur ses deux faces

---

(1) Une fois l'*hypothèse admise malgré son inexactitude*, nos formules nous conduiraient bien aux mêmes résultats; en effet (26′) et (27′) deviennent, si l'on néglige les puissances de $(K-1)$ supérieures à la première :

$$(26'') \qquad \frac{\Delta l}{l} = a(1-2\sigma)(K-1)\frac{H^2}{8\pi},$$

$$(27'') \qquad \frac{\Delta e}{e} = a(1-2\sigma)(K-1)\frac{H^2}{8\pi}.$$

On a donc

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta e}{e},$$

et, par suite,

$$\frac{\Delta U}{U} = 3\frac{\Delta l}{l} = \gamma\frac{K-1}{4\pi}\frac{H^2}{2}.$$

Ce sont bien là les résultats obtenus par M. Duhem.

(2) *Traité d'Élect. et de Mag.*, t. I, p. 119 et suiv.

(3) *Le Potentiel thermodynamique*, éditions 1886 et 1895, p. 210 à 220.

d'une couche métallique infiniment mince, doit éprouver par la charge une augmentation de *volume*

$$\Delta U = \frac{\gamma}{3} W \qquad \text{ou} \qquad \Delta U = \frac{\gamma}{3} \frac{K}{8\pi} S \frac{V^2}{e},$$

si la lame est infiniment mince. Ces résultats sont *exacts;* ils correspondent à nos formules (1′), (1‴), mais *au coefficient k près*, car il n'est fait mention nulle part des variations de la constante diélectrique par la déformation; ajoutons que, lorsque M. Duhem conclut de là (p. 215) que les résultats des expériences de M. Duter sur le condensateur sphérique se trouvent ainsi confirmés par la théorie, il commet la même confusion de termes (entre *volume de la matière diélectrique* et *volume de la cavité*) déjà signalée à propos du travail de M. Moutier;

2° Il se propose ensuite de calculer les déformations (variations de LeR) d'une *lame cylindrique infiniment mince;* mais là, je suis obligé de faire une objection capitale à sa démonstration : *il suppose implicitement* (p. 216) *que toute ligne perpendiculaire à l'axe du cylindre subit la même déformation électrique unitaire;* ceci n'est pas *évident,* et j'ajouterai même est *inexact.* Nos formules (I) et (II) montrent, en effet, que la déformation n'est pas la même pour les lignes circulaires et pour l'épaisseur du cylindre; il y a, en outre, une petite erreur dans les formules de déformation élastique du cylindre employées (p. 219) (1).

(1) M. Duhem indique (p. 218) qu'il a emprunté ces formules au *Mémoire sur la torsion des prismes*, de *M. de Saint-Venant* (*Mém. des Savants étrangers à l'Académie,* t. XIV, p. 288-293; 1856). En ayant recours à ce Mémoire, j'ai vu qu'il avait dû faire des transformations de notations assez longues qui expliquent très bien l'erreur commise; je rappelle que j'ai indiqué récemment une méthode permettant de *retrouver par des calculs très simples* ces formules de déformation élastique du cylindre et de la sphère (*Journal de Physique,* septembre 1898 et avril 1899); les formules que j'obtenais différaient légèrement de celles employées par M. Duhem, c'est ce qui m'a amené à contrôler celles-ci en refaisant les transformations d'après le Mémoire même de M. de Saint-Venant.

Résultats. — Il a ainsi trouvé la loi du carré du potentiel, mais aussi, très nettement, celle de l'*inverse de l'épaisseur;* une des causes principales qui ont dû fausser ces recherches sur l'influence de l'épaisseur est facile à apercevoir : M. Righi a opéré avec *deux tubes de verre* seulement, de 75^{cm} de longueur environ, et d'*épaisseurs* $1^{mm},33$ *et* $1^{mm},65$; or on sait qu'il est impossible de se procurer de longs tubes de verre d'épaisseur uniforme; malgré un choix minutieux, de pareils tubes présentent, entre leurs différentes régions, des différences d'épaisseurs qui peuvent atteindre $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de millimètre : en opérant avec deux tubes d'*épaisseurs aussi voisines* que $1^{mm},33$ et $1^{mm},65$ la loi a pu se trouver complètement faussée par suite des inégalités de chacun d'eux.

Résultats numériques de M. Righi : Variations de longueur de condensateurs cylindriques en verre. — M. Righi indique bien les allongements observés avec ses deux tubes, mais il ne dit pas quelles sont les différences de potentiels employées; il donne seulement les lectures (en millimètres) faites à la lunette de l'électromètre; ces allongements ne pourraient donc nous servir à aucune comparaison de ses résultats avec ceux des autres expériences, si heureusement il n'ajoutait plus loin :

On déduit des résultats précédents qu'un tube de verre de 1^{m}, *épais de* 1^{mm}, *chargé à la différence de potentiel correspondant à* 1^{cm} *d'étincelle entre des boules de laiton de* 15^{mm} *de diamètre s'allongerait de* 2 *microns.*

Mais il faut bien remarquer que *cet énoncé ne peut être employé par nous tel quel,* puisqu'il est déduit des résultats expérimentaux directs par l'application des lois exactes (proportionnalité à V^2 et à l), mais aussi d'une *loi fausse* $\left(\text{proportionnalité à } \frac{1}{e}\right)$; la difficulté est facile à tourner : il suffit de revenir aux épaisseurs réelles en

appliquant la loi fausse en sens inverse, ce qui donne pour les allongements

$$\frac{2\mu}{1,33} = 1^{\mu},50 \qquad \text{et} \qquad \frac{2\mu}{1,65} = 1^{\mu},21;$$

nous prendrons V = 90 (U. E. S.) comme valeur du potentiel correspondant à 1^{cm} d'étincelle; on a ainsi :

	l.	e.	$\left(\frac{\Delta l}{l} \propto \frac{e^2}{V^2}\right)$ pour V = 90.
A.....	100^{cm}	$0^{cm},133$	33×10^{-13}
B.....	100^{cm}	$0^{cm},165$	41

M. Quincke a fait sur ces phénomènes une longue série de recherches pendant plusieurs années et dont voici un rapide résumé :

1° *Thermomètres condensateurs en boules* (1) (*fig.* 22). — Il observe les variations de capacité par la charge et la

Fig. 22.

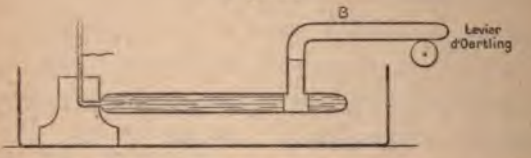
décharge de condensateurs sphériques, à armatures métalliques ou liquides, dont le diélectrique est formé par des ballons de verre de différents diamètres et de différentes épaisseurs, les uns en flint, les autres en verre de Thuringe; le thermomètre est maintenu à température constante dans la glace fondante, et les variations de ni-

(1) *Wied. Ann.*, t. X, p. 161-202; 1880.

veau dans le tube capillaire sont observées au moyen d'un microscope horizontal à oculaire micrométrique qui permet d'apprécier des variations de volume de 10^{-8} du volume du ballon.

2° *Thermomètres condensateurs cylindriques* (1) (*fig.* 23). — Le réservoir du thermomètre, au lieu d'être

Fig. 23.



sphérique, est formé d'un long tube de verre cylindrique fermé à un bout, et à l'autre extrémité duquel est soudé un tube capillaire ; les armatures sont : le liquide intérieur et la glace fondante extérieure, ou une couche métallique déposée à l'extérieur du tube. Il en observe les variations de capacité par les déplacements du niveau du liquide ; il en mesure également les variations de longueur au moyen d'un levier de contact d'OErtling (2), appareil dans lequel les variations de longueur du cylindre produisent la rotation d'un niveau à bulle d'air, et ces variations de longueur seront appréciées par le déplacement de cette bulle d'air observé au moyen d'une lunette ; à cet effet, un bâton de verre B, rigidement fixé au cylindre, vient s'appuyer sur le levier de l'appareil d'OErtling ; on peut ainsi apprécier une variation de longueur de $0^{\mu},008$ (3)??

---

(1) *Wied. Ann.*, t. X, p. 515-520; 1880.

(2) *Wied. Ann.*, t. X, p. 374-380; 1880.

(3) M. Quincke a aussi opéré avec des *fils de verre creux* étirés à la lampe, argentés intérieurement et extérieurement pour former condensateur (*Wied. Ann.*, t. X, p. 374-384; 1880); pour mesurer l'allongement par la charge, une extrémité du fil est fixe et l'autre attachée au levier de contact d'OErtling.

Enfin, M. Quincke a réalisé une expérience très intéressante sous le

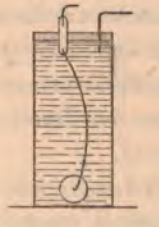
Détermination des épaisseurs de paroi des divers condensateurs. — Quincke prend un tube de verre épais de poids P, et s'en sert pour souffler la boule qui formera le *condensateur sphérique,* et dont il détermine le rayon R; puis il pose $e = \frac{P}{4\pi R^2 d}$, d étant le poids spécifique du verre employé; il est vraisemblable que les nombres ainsi obtenus seront trop forts, car le tube n'a pas été entièrement converti en boule; et, en effet, il cite (*Wied. Ann.*, t. X, p. 171) que le thermomètre condensateur n° 2 s'étant cassé, il en a mesuré l'épaisseur en différents points et a trouvé de $0^{mm},082$ à $0^{mm},180$, au lieu de l'*épaisseur calculée* $0^{mm},220$.

Pour les *condensateurs cylindriques,* il a déterminé l'épaisseur des tubes qui servent à les fabriquer par la formule $e = \frac{P}{2\pi R l d}$; P étant le poids du tube, l sa lon-

---

nom d'*électromètre à fil de verre* (*Wied. Ann.*, t. X, p. 385-401; 1880) : on étire à la lampe un fil de verre mince à cavité excentrique; après refroidissement, il est courbé, la paroi mince du côté convexe, car la paroi épaisse s'est refroidie plus lentement et contractée plus fort que la mince; on remplit ce fil de verre de liquide qui constitue l'armature

Fig. 24.



interne, et on le plonge dans une éprouvette d'eau qui forme l'armature externe; l'éprouvette porte une ouverture obturée par une glace plane qui permet d'observer l'extrémité du fil avec une lunette; si on relie les deux armatures liquides de ce condensateur avec une batterie de Leyde, le fil de verre se courbe encore plus par suite de la dilatation électrique inégale des parois inégalement épaisses, et le déplacement de l'extrémité du fil peut atteindre plusieurs millimètres.

gueur, R son rayon déterminé au sphéromètre à cinq places différentes, d le poids spécifique du verre employé.

Détermination des capacités électriques des divers thermomètres condensateurs. — Nous en verrons plus loin l'emploi (*Wied. Ann.*, t. X, p. 186; 1880).

Les armatures du thermomètre condensateur peuvent être mises en communication par un commutateur à bascule (le temps de bascule était inférieur à une demi-seconde), soit avec les pôles d'une pile de 44 éléments au bichromate, soit avec un multiplicateur très sensible à 18000 tours de fil; les impulsions du multiplicateur sont alors proportionnelles à la capacité du thermomètre et à la force électromotrice de la pile qui est constante.

Il compare ainsi successivement tous ses thermomètres condensateurs à celui n° 17, dont la capacité est prise pour unité.

Il a ensuite déterminé la valeur absolue de la capacité de ce thermomètre n° 17 en la comparant (par la même méthode) à celle d'un condensateur étalon (condensateur plan à lame d'air, de dimensions connues) : $C_{17} = 2138^{cm}$ [1].

Mode de charge des condensateurs : mesure du potentiel. — Quincke a employé pour cela plusieurs procédés :

1° *Méthode de la batterie.* — On charge une batterie de $s = 3$ ou $s = 6$ bouteilles de Leyde au moyen de q étincelles d'une bouteille de Lane; puis on relie, au moyen d'un appareil à bascule, les armatures de cette batterie à celles du thermomètre condensateur et l'on observe la dénivellation du liquide.

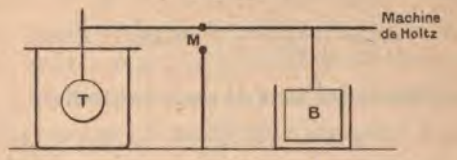
2° *Méthode des distances explosives.* — On relie les armatures du thermomètre condensateur avec les conducteurs d'une machine de Holtz et les boules d'un micro-

(1) Quincke a aussi déterminé les *coefficients élastiques* de ses thermomètres condensateurs; ils ne nous sont ici d'aucune utilité; mais nous reviendrons sur leur emploi dans la cinquième partie.

mètre à étincelles M; on fait fonctionner la machine jusqu'à ce que l'étincelle jaillisse en M, et on lit à ce moment la dénivellation du liquide (la batterie B sert à rendre les étincelles moins fréquentes et plus marquées).

3° *Méthode de l'électromètre à vis* (*de Thomson*). — Le thermomètre condensateur est relié, par l'intermédiaire d'une batterie de Leyde, avec l'électromètre et avec une

Fig. 25.



machine de Holtz (*Wied. Ann.*, t. XIX, p. 559-566; 1883).

Dans cette troisième méthode, le potentiel de charge est estimé directement à l'électromètre par le nombre de tours r à donner à la tête de la vis, et le potentiel se calcule ensuite par la formule suivante, dont les constantes ont été mesurées par Quincke :

$$V = 1,1415\,(2,445 + r)\,(\text{U.E.S.}).$$

Avec le même électromètre, il a aussi mesuré les potentiels correspondant aux différentes distances explosives de la deuxième méthode (*voir* les Tables numériques).

Enfin, il a en outre déterminé, avec ce même électromètre, que :

Cinq étincelles de la bouteille de Lane amènent la batterie de trois bouteilles à un potentiel de 20,44 (U.E.S.);

Dix étincelles de la bouteille de Lane portent la batterie de six bouteilles au potentiel de 18,90 (U.E.S.).

En outre, comme il a déterminé, par la méthode déjà décrite, le rapport des capacités de ces deux batteries

$\frac{C_3}{C_6} = 0,4416$ et la valeur absolue de l'une d'elles

$$C_6 = 5,569\, C_{17},$$

il déduit de là, pour le calcul du potentiel de charge par la méthode de la batterie, les formules

$$V_6 = \frac{5,569}{5,569 + c}\,\frac{q}{10}\,18,90 \text{ (U. E. S.)},$$

si l'on emploie la batterie de six bouteilles ;

$$V_3 = \frac{2,460}{2,460 + c}\,\frac{q}{5}\,20,44 \text{ (U. E. S.)},$$

si l'on emploie la batterie de trois bouteilles ;

q désigne le nombre des étincelles qui ont jailli à la bouteille de Lane et c la capacité électrique du thermomètre condensateur employé, par rapport à celle du n° 17.

La mesure du potentiel par cette méthode de la batterie doit être assez défectueuse par suite de la déperdition de ces batteries.

Résultats. — L'ensemble de ces expériences, dont les résultats numériques sont résumés dans les Tableaux ci-joints, a conduit Quincke à énoncer les lois suivantes :

1° Les accroissements unitaires de capacité ou de longueur des thermomètres condensateurs sphériques ou cylindriques sont sensiblement proportionnels à V^2 et à $\frac{1}{e^2}$ (ce sont bien là les lois théoriques que nous avons formulées).

2° En outre, on a, entre les variations unitaires de volume et de longueur d'un même condensateur cylindrique, la relation $\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta l}{l}$ [c'est notre formule (III)].

Si l'on consulte les Tableaux numériques, l'on voit, en effet, que les nombres situés sur une même ligne horizontale ne diffèrent pas trop les uns des autres, en général, surtout si l'on ne compare que ceux qui correspondent à

un même mode d'estimation du potentiel et à condition de laisser de côté ceux obtenus par la méthode défectueuse de la batterie. Avec ces restrictions, la loi de V^2 est donc assez bien vérifiée.

Pour la loi de $\left(\frac{1}{e^2}\right)$, nous ne pouvons avoir recours aux condensateurs sphériques dont nous avons dit que l'épaisseur est très variable aux différents points et est estimée d'une façon incertaine; si nous examinons les nombres relatifs aux condensateurs cylindriques, nous voyons que ceux situés dans une même colonne verticale sont en général peu différents, comme le veut la proportionnalité à $\frac{1}{e^2}$, les écarts étant du reste bien explicables par la non-identité physique et chimique des verres de ces divers condensateurs.

Quincke a ensuite le tort de se laisser entraîner par l'analogie de la formule

$$\text{(II)} \qquad \frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta l}{l}$$

avec celle de la dilatation thermique et d'en conclure que :

« Le verre se dilate probablement également dans toutes les directions quand on le place dans un champ électrique. »

Nous avons vu, en effet, que cette relation (III) est tout à fait indépendante de la déformation dans la direction du champ, comme M. Curie (1) l'avait du reste déjà fait remarquer.

---

(1) CURIE, *loc. cit.* Mais où je ne suis plus d'accord avec M. Curie, c'est lorsqu'il a l'air de considérer cette formule (III) comme à peu près *évidente; elle l'est, une fois démontré que la déformation est la même dans toutes les directions perpendiculaires aux lignes de force* (génératrices aussi bien que lignes circulaires du cylindre); mais c'est cela qui n'est nullement évident, tout en étant exact, comme nous l'avons montré dans notre théorie.

Résultats de M. Quincke sur les

	NUMÉRO DE L'APPAREIL.	DIAMÈTRE EXTÉRIEUR.	ÉPAISSEUR DE PAROI.	CAPACITÉ ÉLECTRIQUE (U.E.S.).	BATTERIES de six bouteilles.				BATTE de trois b	
					$q = 5.$	$q = 10.$	$q = 20.$	$q = 40.$	$q = 5.$	$q =$
		cm	cm	cm						
	30	4,65	0,0142	4179	//	$30,7 \times 10^{-13}$	25,4	//	//	
FLINT-GLASS ANGLAIS	32	5,12	0,0207	3273	73,0	52,0	44,1	//	47,4	49
	8	5,645	0,0258	4511	93,3	81,6	64,5	//	85,8	74
	0	4,467	0,0321	//	//	60,5	46,3	//	64,1	4
	25	6,020	0,0297	//	//	//	//	//	//	
	23	5,5	0,0271	3891	//	57,9	41,3	//	//	49
	2	5,2	0,0319	//	//	49,5	38,5	//	//	4
	22	6,21	0,0286	4544	//	//	35,5	//	//	
	7	4,71	0,0346	2138	52,2	44,0	36,8	37,5	//	4
	6	5,61	0,0407	2066	//	18,3	13,8	13,9	20,2	1
	60	5,795	0,0591	1304	//	8,3	8,2	8,7	10,7	
VERRE DE THURINGE.	2	3,835	0,0220	4169	132,4	95,9	74,5	//	107,9	
	27	7,250	0,0238	//	//	25,7	24,2	//	14,6	1
	8	4,444	0,0283	1796	//	19,4	31,6	//	//	
	9	4,200	0,0294	1864	57,7	56,8	44,4	//	55,1	4
		4,187	0,0494	//	//	//	//	//	//	
	4	2,660	0,0590	//	//	//	//	//	//	
	6	4,910	0,0700	//	//	//	29,9	27,6	//	3

ıme des condensateurs sphériques.

$$\left(\frac{\Delta U_1}{U_1} \times \frac{e^2}{V^2}\right)$$

pour des distances explosives de d^{mm}.							pour r révolutions de la vis de l'électromètre Thomson.					
$d=2.$	$d=3.$	$d=4.$	$d=5.$	$d=6.$	$d=7.$	$d=8.$	$r=10.$	$r=20.$	$r=30.$	$r=40.$	$r=50.$	$r=60.$
30,9	//	//	//	//	//	//	10,7	24,3	//	//	//	//
45,8	49,0	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
37,8	38,6	//	//	//	//	//	33,7	34,9	39,8	//	//	//
//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
31,8	32,2	//	//	//	//	//	28,9	31,1	32,3	//	//	//
28,8	29,9	31,0	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
31,3	41,3	44,1	//	//	//	//	27,9	26,4	28,3	//	//	//
35,1	31,0	32,3	32,4	//	//	//	30,8	31,4	32,5	25,1	32,6	34,7
17,5	19,7	22,4	22,8	22,6	//	//	20,6	22,7	23,4	22,7	//	22,9
9,5	13,9	11,9	11,3	12,0	13,9	12,9	13,3	13,3	14,1	14,3	//	13,7
//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
38,8	40,6	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
20,1	23,4	30,3	//	//	//	//	14,9	17,0	26,6	30,9	//	//
28,5	32,8	31,2	//	//	//	//	23	28,4	34,3	41,7	//	//
//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
25,2	25,2	27,1	27,5	27,0	28,9	//	//	//	//	//	//	//

Résultats de M. Quincke sur les variations de v

	NUMÉRO de l'appareil.	DIAMÈTRE extérieur.	LONGUEUR.	ÉPAISSEUR de paroi.	CAPACITÉ électrique (U.E.S.).	BATTERI $\left(\frac{\Delta U_1}{U_1} \propto \frac{e^2}{V^2}\right)$ $q=20.$	$q=40.$	q
		cm	cm	cm	cm			
FLINT-GLASS.	57	1,087	79	0,0376	2587	//	$6,3\times10^{-13}$	
	55	1,172	98,3	0,0430	3548	//	//	
	58	1,180	107,2	0,0443	3489	8,2	5,6	
	54	1,117	108,9	0,0473	3341	7,4	4,9	
	59	1,120	184,3	0,0567	3145	//	//	
	56	1,204	190,5	0,0656	5820	8,6	6,9	

Résultats de M. Quincke sur les différences de po
de d^{mm} entre deux sph

Distances explosives en millimètres.
2
3
4
5
6
7
8

ongueur des condensateurs cylindriques.

TEILLES		DISTANCE EXPLOSIVE DE d^{mm}						$\left(\frac{\Delta U_1}{U_1} \times \frac{e^2}{V^2}\right)$ pour $r^{rév}$ de la vis de l'électromètre Thomson.				
$\left(\frac{\Delta l}{l} \times \frac{e^2}{V^2}\right)$		$\left(\frac{\Delta U_1}{U_1} \times \frac{e^2}{V^2}\right)$			$\left(\frac{\Delta l}{l} \times \frac{e^2}{V^2}\right)$							
$q=40.$	$q=60.$	$d=4.$	$d=5.$	$d=6.$	$d=4.$	$d=5.$	$d=6.$	$r=20.$	$r=30.$	$r=40.$	$r=50.$	$r=60.$
1,9	1,3	4,3	5,0	5,8	1,3	2,0	2,3	4,7	//	6,6	//	6,3
//	//	//	//	//	//	//	//	5,9	6,0	7,5	6,9	//
1,8	1,2	//	//	//	//	//	//	5,8	//	7,0	//	7,4
1,6	1,2	//	//	//	//	//	//	6,9	//	8,5	//	9,4
//	0,9	//	//	//	//	//	//	5,7	//	7,6	//	//
2,5	2,1	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//

.) *correspondantes à des distances explosives de* 20^{mm} *de diamètre.*

Différences de potentiel (U.E.S.).
14,78
26,39
37,31
46,69
56,35
66,62
75,25
83,89

MM. Korteweg et Julius (1) **ont mesuré les déformations électriques du caoutchouc : ils forment un condensateur au moyen d'un tube de caoutchouc fermé à une extrémité et à l'autre extrémité duquel est mastiqué un tube de verre capillaire; on remplit de liquide qui constituera l'armature interne et dont les variations de niveau indiqueront les changements de capacité; on immerge dans un vase d'eau qui formera l'armature externe.**

Ils ont trouvé que les déformations sont proportionnelles à $\frac{V^2}{e^2}$ **et sont, à champ électrique égal, environ 40000 fois plus grandes que celles observées pour le flint par Quincke, c'est-à-dire à peu près dans le rapport des coefficients d'élasticité des deux substances** (2).

(1) *Wied. Ann.*, t. XII, p. 647-665; 1881.

(2) M. Quincke avait déjà effectué quelques mesures sur le caoutchouc, il avait trouvé qu'il ne se déformait guère plus que le verre; mais il avait opéré avec du caoutchouc noir, qui, au contact de l'eau, devient conducteur au point qu'il ne peut être chargé par une machine de Holtz et qu'il décharge une batterie de Leyde en quelques secondes. MM. Korteweg et Julius ont, au contraire, employé du caoutchouc blanc vulcanisé qu'ils faisaient séjourner vingt-quatre heures dans l'huile avant de l'immerger dans l'eau : il conserve alors très bien les charges électriques.

Résultats de MM. Korteweg et Julius sur les variations de capacité des condensateurs cylindriques en caoutchouc.

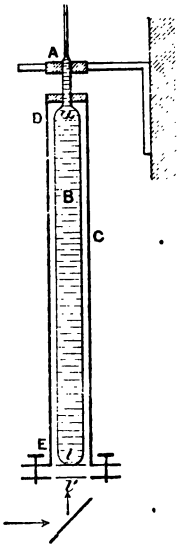
	LONGUEUR.	DIAMÈTRE extérieur.	ÉPAISSEUR de paroi.	$\frac{U\Delta_1}{U_1} \times \frac{e^2}{V^2}$ POUR DES DISTANCES EXPLOSIVES DE				
				1^{mm} V = 16,1.	2^{mm} V = 27,5.	4^{mm} V = 47,7.	5^{mm} V = 56,3.	6^{mm} V = 64,9.
Premier tube.....	106cm	1cm,3	0cm,225	»	$34,8.10^{-9}$	49,6	60,4	Percé.
Second tube.....	108cm	0cm,85	0cm,095	31,3	43,8	»	»	»

M. Cantone (¹) a mesuré les variations de capacité et de longueur de condensateurs cylindriques en verre.

Les *variations de capacité* sont toujours estimées par les variations du niveau A (²) de l'eau qui forme l'armature interne (le tube est argenté extérieurement en guise d'armature externe).

Les *variations de longueur sont mesurées directement par le déplacement des franges d'interférence* produites par double réflexion d'un faisceau de lumière (compre-

Fig. 26.



nant des radiations de deux longueurs d'onde différentes), entre deux petites lames *ll'* fixées, l'une à l'extrémité inférieure du thermomètre condensateur B, l'autre au tube C relié à l'extrémité supérieure de ce même tube condensa-

(¹) *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*, t. IV; 1888.

(²) M. Cantone prend la précaution de souder successivement aux divers récipients le même tube capillaire calibré avec soin au moyen d'une colonne de mercure.

teur; cette méthode de mesure directe est évidemment supérieure aux méthodes d'amplification employées par les autres expérimentateurs.

La charge s'effectue en reliant l'armature interne du condensateur à une machine électrique, par un conducteur qui porte une dérivation allant à l'une des boules d'un micromètre à étincelles dont l'autre est au sol; les potentiels correspondant aux distances explosives étaient pris dans les Tables de Baille (1), les boules du micromètre étaient en laiton et avaient 2^{cm} de diamètre.

Résultats. — M. Cantone a ainsi trouvé que, conformément à la théorie :

Les variations de capacité et de longueur sont sensiblement proportionnelles à V^2 (les nombres situés sur une même ligne horizontale du Tableau sont à peu près égaux).

La dilatation cubique est triple de la dilatation linéaire.

Quant à la vérification de la loi sur l'influence de l'épaisseur des parois (2), il ne s'en est pas occupé; mais, en utilisant les résultats qu'il a obtenus avec ses trois (3) récipients, on arrive aux nombres inscrits dans le Tableau, et comme ceux situés dans une même colonne verticale diffèrent peu les uns des autres, la loi $\left(\frac{1}{e^2}\right)$ se trouve ainsi vérifiée aussi bien qu'on peut l'espérer, eu égard aux différences inévitables entre les natures physique et chimique des divers récipients.

---

(1) BAILLE, *loc. cit.*

(2) M. Cantone détermine l'épaisseur de ses condensateurs en prenant la moyenne des épaisseurs mesurées aux deux extrémités des tubes qui servaient à les fabriquer; quant au rayon interne, il est calculé par la formule $R = \sqrt{\frac{V}{\pi\left(L_1 + \frac{2}{3}L_2\right)}}$, où V désigne le volume d'eau contenu de α en l', L_1 la longueur de la partie cylindrique et L_2 la somme des flèches des deux calottes terminales.

(3) M. Cantone a opéré sur un quatrième récipient, mais il conseille lui-même de ne pas en tenir compte.

Variations de capacité et de longueur de condensateurs cylindriques en verre.

NUMÉRO.	LONGUEUR des tubes.	RAYON interne.	ÉPAISSEUR de paroi.	$\frac{\Delta U_1}{U_1} \propto \frac{e^2}{V^2}$ POUR DES DISTANCES EXPLOSIVES DE					$\frac{\Delta L}{L} \propto \frac{e^2}{V^2}$ POUR DES DISTANCES EXPLOSIVES DE				
				3mm V = 37 (1).	4mm V = 45.	5mm V = 55.	6mm V = 65,2	7mm V = 73.	3mm V = 37.	4mm V = 45.	5mm V = 55.	6mm V = 65,2.	7mm V = 73.
	cm	cm	cm										
I.....	66,7	0,4205	0,0394	$14,4 \times 10^{-13}$	19,2	19,9	19,4	»	5,4	6,9	6,9	7,0	»
II.....	63,1	0,4327	0,0394	13,8	15,8	16,1	15,2	18,0	4,6	5,1	5,3	5,0	5,8
III.....	73,5	0,7593	0,0617	13,9	16,4	15,9	15,4	18,7	4,9	5,4	5,7	5,6	7,1

(1) Nombres de Baille adoptés par M. Cantone.

En résumé :

La loi de la proportionnalité de la déformation au carré du potentiel a été à peu près confirmée par toutes les expériences (¹).

La relation $\frac{\Delta U_1}{U_1} = 3\frac{\Delta l}{l}$ établie expérimentalement par Quincke et contrôlée par Cantone est indiquée dans notre théorie [formule (III)].

Quant à la loi de proportionnalité entre la déformation et l'inverse du carré de l'épaisseur, elle n'était contredite que par les expériences de M. Duter, que nous avons montrées ne pouvoir être conservées qu'au point de vue qualitatif, et par les expériences de M. Righi dans lesquelles nous avons signalé une cause d'erreur qui a pu fausser complètement la recherche sur l'influence de l'épaisseur.

Au contraire, cette proportionnalité de la déformation à l'inverse du carré de l'épaisseur a été vérifiée par toutes les expériences postérieures de Quincke, Korteweg et Julius, Cantone, avec des écarts parfois considérables, il est vrai; mais ces écarts ne doivent pas nous surprendre : nous avons, en effet, insisté sur les nombreuses et importantes causes de divergences qui s'opposent à toute vérification rigoureuse de cette loi et qui sont pour la plupart insurmontables.

CINQUIÈME PARTIE.

CALCUL DU COEFFICIENT k_1 PAR L'EMPLOI DES RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES SUR LES DÉFORMATIONS ÉLECTRIQUES DES DIÉLECTRIQUES.

Considérons notre formule théorique :

$$(I) \qquad \left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right) = 3\left(\frac{\Delta L}{L}\right) = 3(a + k_1)\frac{KV^2}{8\pi e^2}$$

(¹) De l'ensemble des expériences il semblerait cependant résulter que la déformation croît un peu plus vite que le carré du potentiel.

Les expériences sur les déformations électriques des condensateurs nous en donnent les premiers membres $\left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right)$ ou $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ pour des valeurs de V et de e connues.

Si l'on a également déterminé le coefficient élastique a et la constante diélectrique K de la substance qui forme le diélectrique du condensateur, la formule ci-dessus *permettra de calculer la valeur de* k_1 : coefficient de variation de la constante diélectrique par une traction perpendiculaire aux lignes de force, coefficient qui n'a encore été l'objet d'aucune mesure directe.

Nous ne pourrons utiliser dans ce but les résultats des expériences sur les condensateurs sphériques, car la trop grande inégalité d'épaisseur des parois et les procédés défectueux qui permettent de mesurer cette épaisseur rendraient un pareil calcul tout à fait illusoire. Nous ne nous servirons que des résultats obtenus avec des condensateurs cylindriques.

Ceux de M. Quincke ne pourront nous servir, car au point de vue élastique il s'est contenté d'étudier la déformation par pression hydrostatique interne et de déduire de là a en supposant $\sigma = \frac{1}{4}$ (1) : supposition que l'on n'est pas en droit de faire et qui est contredite par d'autres expériences de M. Quincke lui-même (2).

---

(1) M. Quincke avait déterminé les valeurs de K et de a dans le but de voir si les pressions électrostatiques suffisent à expliquer les déformations électriques; il avait calculé l'effet de ces pressions et était arrivé à des formules où non seulement le coefficient k_1 manque, mais encore dont l'une était inexacte comme nous l'avons montré dans la deuxième Partie. L'absence de k_1 lui permettait de calculer les deux membres de la formule pour lesquels il trouvait naturellement des valeurs inégales.

(2) M. Quincke a, en effet, aussi déterminé les déformations élastiques de ses condensateurs sphériques par pression interne seule et par pression sur les deux faces; de ces deux résultats on peut alors déduire (*voir* LORBERG, *loc. cit.*) les valeurs de σ et de a : celles de σ oscillaient entre 0,20 et 0,35.

EMPLOI DES RÉSULTATS DE M. CANTONE.

M. Cantone a également déterminé les a et les K de ses récipients, dans le but de comparer les résultats de ses expériences sur les déformations électriques avec la formule de Lorberg.

Détermination de K (1). — Après avoir terminé ces expériences il enlève les calottes terminales de ses cylindres et argente ceux-ci intérieurement et extérieurement, puis il détermine la capacité c des condensateurs, obtenue en la comparant comme il suit avec celle c' d'un condensateur à air de dimensions connues : un commutateur établit pendant une seconde la communication de c avec une pile voltaïque, puis relie c, c' et l'une des paires de quadrants d'un électromètre dont l'autre paire est au sol et l'aiguille à un potentiel élevé : on lit la déviation α. On opère de même en chargeant c' puis le reliant à c et à l'électromètre ; soit α' la nouvelle déviation lue :

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\dfrac{c}{c+c'}}{\dfrac{c'}{c+c}} = \frac{c}{c'},$$

d'où c connaissant c', α, α' ; de la capacité et des dimensions du condensateur on déduit facilement la constante diélectrique du verre.

Détermination de a (2). — Il détermine la diminution de capacité du cylindre par pression externe et son augmentation de longueur par pression interne ; de ce double résultat on peut déduire les valeurs de σ (qui ont été trouvées sensiblement égales à $\frac{1}{4}$) et de a.

---

(1) CANTONE, *loc. cit.*

(2) CANTONE, *Nuovo metodo per la determinazione delle due costanti di elasticità* (*C. R. della R. Accademia dei Lincei*, vol. IV ; 1888).

Les conséquences auxquelles M. Cantone est arrivé en utilisant la formule de Lorberg sont en partie erronées puisque cette formule est inexacte, ainsi que nous l'avons montré dans la troisième Partie.

C'est au moyen de ces résultats de M. Cantone et de notre formule (I) que nous allons calculer k_1 : nous emploierons les résultats des mesures d'allongement $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ de préférence à celles de capacité $\left(\frac{\Delta U_1}{U_1}\right)$ car la mesure de ΔL faite directement par la méthode des franges nous a paru présenter toutes les garanties désirables.

	Rayon.	Épaisseur de paroi.	Moyenne des valeurs de $\frac{\Delta L}{L} \times \frac{e^2}{V^2}$.	K.	a (1) en C.G.S.	k_1 en C.G.S.
	cm	cm				
I.....	0,4205	0,0394	$6,5 \times 10^{-13}$	6,10	$1,62 \times 10^{-12}$	$1,06 \times 10^{-12}$
II.....	0,4327	0,0394	5,2	5,39	1,50	0,92
III.....	0,7593	0,0617	5,7	5,66	1,45	1,08

En résumé, *le coefficient* k_1, qui doit évidemment varier d'un récipient à un autre puisqu'il est certainement fonction de l'état physique et chimique du verre est de l'ordre de $k_1 = 1 \times 10^{-12}$ C.G.S. (même ordre de grandeur que a).

Note relative au coefficient k_2. — Quant au coefficient k_2 on ne peut le déduire de ces expériences relatives à la dilatation électrique dans les directions normales aux lignes de force.

Il semblerait cependant, puisque les cylindres employés ne sont pas infiniment minces et qu'on doit par suite appliquer aux variations de capacité la formule plus complète

$$(17) \quad \frac{\Delta U_1}{U_1} = \left\{ 3(a + k_1) + \frac{e}{R}[2a(1+\sigma) + k_1 - k_2] \right\} \frac{KV^2}{8\pi e^2}$$

(1) M. Cantone donne les valeurs de $E = \frac{a}{1}$ en $\frac{kgr}{mm^2}$: (6277) (6783) *(7023)*.

qu'on aurait là un moyen de calculer k_2 tout le reste étant commun dans cette formule, même k_1 qui vient d'être déterminé pour les mêmes récipients par leur variation électrique de longueur.

Mais une pareille détermination de k_2 serait *illusoire*, à cause de la petitesse du coefficient $\left(\frac{e}{R}\right)$ (environ $\frac{1}{10}$ dans les expériences de M. Cantone) et par suite des erreurs d'expérience qui sont relativement grandes dans des recherches aussi délicates.

Note. — Nous venons de montrer qu'il résulte des expériences de M. Cantone que :

La constante diélectrique du verre augmente par traction perpendiculaire aux lignes de force

$$[k_1 = +1 \times 10^{-12} \text{ C.G.S.}].$$

M. Lippmann (¹) avait déjà montré que le fait expérimental établi pour le verre, d'une dilatation électrique proportionnelle à V^2 entraînait comme réciproque que :

La capacité électrique d'un condensateur à lame de de verre doit augmenter par traction et proportionnellement à celle-ci.

Ce résultat de M. Lippmann n'entraînait *pas forcément l'existence d'une variation de la constante diélectrique;* en effet :

La capacité électrique dépend :

1° De la constante diélectrique;

2° Des dimensions.

Or, justement, dans toutes les expériences de dilatation électrique, on a opéré avec des armatures adhérentes au diélectrique; par suite, l'effet de la traction est d'augmenter la surface et de diminuer la distance de ces arma-

(¹) *Principe de la conservation de l'électricité* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXIV, p. 159; 1881).

tures; autrement dit, d'accroître la capacité électrique, il se pouvait donc que la variation de capacité électrique prévue par M. Lippmann fût due uniquement à cette cause.

Note : Dans des expériences *toutes récentes* (1), on a essayé de mettre en évidence, *tantôt la variation de capacité électrique, tantôt la variation de constante diélectrique* produite par la traction de l'isolant d'un condensateur.

Celles de M. Ercolini semblent mettre hors de doute l'accroissement de la constante diélectrique du verre par traction normale aux lignes de force ; elles viennent donc confirmer la conséquence $k_1 > 0$ que j'ai déduite des résultats des expériences de M. Cantone, sur la dilatation électrique. .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

La théorie des phénomènes des déformations électriques des diélectriques solides isotropes avait été abordée par deux voies différentes :

1° De l'*étude des pressions au sein des solides polarisés* on déduisait les déformations correspondantes (Korteweg, Lorberg, Kirchhoff, Duhem). Cette marche était défectueuse en ce qu'elle faisait dépendre les calculs des défor-

(1) Dessau, *Rendiconti della R. Acc. dei Lincei,* 5ᵉ série, t. III, p. 488-494.

O.-M. Corbino, *Rivista scientifica e industriale,* 29ᵉ année, nᵒˢ 8-9; septembre 1897.

Ercolini, *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei,* 5ᵉ série, t. VII, p. 172-177 et 183-189 ; 1898.

Il Nuovo Cimento, 4ᵉ série, t. VIII ; 1898.

O.-M. Corbino, *Rendiconti della R. Acc. d. Lincei,* Vol. VIII, 2ᵉ sem.; 5 novembre 1899.

Corbino et Cannizzo, *Rendiconti della R. Acc. dei Lincei,* 5ᵉ série, t. VII ; 1898, et *Il nuovo Cimento,* 4ᵉ série, t. VIII.

Ugo Panichi, *Il nuovo Cimento,* 4ᵉ série, t. VIII ; 1898.

mations (directement mesurables par l'expérience) de celui des pressions au sein des solides polarisés (inaccessibles à l'expérience); en outre, ces pressions étaient d'un calcul laborieux et leur application à l'étude des déformations était délicate; enfin et surtout la *polarisation des diélectriques, base même de ces théories, est sujette à bien des controverses?*

2° Des essais de théories thermodynamiques avaient alors été tentés (MM. Vaschy, Duhem); mais les uns n'avaient pas abouti, et les autres, dans lesquels on n'avait abordé que *les cas les plus simples,* et encore *en faisant abstraction des variations de la constante diélectrique par les déformations,* avaient conduit à des *résultats en partie en contradiction avec ceux des théories précédentes.*

Dans le présent travail :

I. *J'ai établi les formules des déformations électriques des diélectriques solides isotropes en me basant uniquement sur les principes fondamentaux de la Thermodynamique* (et de la conservation de l'électricité);

Après avoir traité le *cas général* d'un condensateur fermé de forme quelconque, j'ai poussé à fond le calcul pour les condensateurs *sphérique, cylindrique* et *plan,* non seulement *infiniment minces,* mais aussi *d'épaisseurs quelconques.*

Dans cette théorie, *j'ai introduit,* comme cela est absolument nécessaire, *les variations qu'éprouve la constante diélectrique d'un solide isotrope lorsqu'on le déforme mécaniquement;* et pour cela, dans une étude préliminaire, j'ai défini des coefficients :

k_1 : coefficient de variation de la constante diélectrique par une traction perpendiculaire aux lignes de force;

k_2 : coefficient de variation de la constante diélectrique par traction parallèle aux lignes de force,

et j'ai établi à leur sujet quelques relations fondamentales;

ces coefficients k_1, k_2 sont différents de ceux (χ_1, χ_2) usités dans les théories allemandes, et ils ont sur eux l'avantage de conduire, pour les déformations électriques, à des formules beaucoup plus simples.

De l'ensemble des formules obtenues, *j'ai ensuite dégagé, pour les condensateurs infiniment minces, des lois des déformations excessivement simples.*

II. En cherchant ensuite quelles sont les *causes des déformations électriques* des diélectriques solides isotropes, j'ai montré que, dans ces déformations, il faut distinguer :

a. D'une part, les déformations élastiques dues aux forces qui s'exercent sur un diélectrique non électrisé placé dans un champ électrique (forces mises en évidence par les expériences de M. Pellat et qui deviennent les *pressions électrostatiques* pour les portions de surface où le diélectrique est au contact des armatures);

b. D'autre part, une déformation due à une modification de l'état moléculaire de la matière diélectrique, modification corrélative de la perturbation de l'éther, qui constitue la création du champ électrique.

De même que, lorsqu'on expose un corps à un rayonnement calorifique, le mouvement vibratoire de l'éther qui constitue ce rayonnement produit un changement dans l'état moléculaire du corps (qui constitue l'élévation de température) et en vertu duquel chaque élément de volume du corps se dilate également dans toutes les directions.

Comme je l'ai indiqué dans la Note B, *cette seconde cause subsiste seule pour les diélectriques gazeux et produit leur contraction électrique.*

III. La revue et la discussion des théories précédemment faites m'a conduit au résultat suivant :

Toutes les divergences constatées n'étaient dues qu'à des erreurs et, une fois celles-ci rectifiées, tous les résultats partiels précédemment obtenus redonnent des for-

mules comprises dans la théorie que j'ai exposée, ce qui devait être puisque cette théorie est basée uniquement sur des principes définitivement acquis à la Science.

La discussion des travaux expérimentaux nous a montré, dans les quelques expériences dont les résultats étaient en contradiction avec la théorie, des causes d'erreurs qui ne permettent de conserver ces expériences qu'au point de vue qualitatif; toutes les autres expériences confirment la théorie.

IV. Enfin en introduisant, dans les formules, les résultats des expériences de M. Cantone sur l'allongement électrique des tubes de verre, j'en ai pu déduire que : *pour le verre le coefficient* k_1, *doit être positif et de l'ordre de* 1×10^{-12} C.G.S. (et par suite du même ordre de grandeur que le coefficient élastique a) : cette déduction est confirmée, au point de vue du signe, par des expériences récentes de M. Ercolini.

SUR LES CHALEURS DE NEUTRALISATION FRACTIONNÉE DE L'ACIDE CARBONYLFERROCYANHYDRIQUE COMPARÉES A CELLES DE L'ACIDE FERROCYANHYDRIQUE;

PAR M. J.-A. MULLER.

I Je me suis proposé, dans ce travail, de cherche si la substitution d'un groupe CAzH de la molécule d'acide ferrocyanhydrique par un groupe carbonyle, avec formation d'acide carbonylferrocyanhydrique, n'avait pas d'influence sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent, c'est-à-dire si, rapportée à un atome-gramme d'hydrogène, l'énergie acide de l'un et l'autre composé est la même.

L'acide carbonylferrocyanhydrique, dont je me suis servi

les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse et par la baryte :

		Neutralisation par la potasse.	Neutralisation par la baryte.
Titre, en H^2SO^4, du liquide alcalin de chaque fraction		$0^{gr},3470$	$0^{gr},3636$
Température du liquide acide au moment du mélange.	1re fraction	19°,158	16°,969
	2e »	19,389	17,202
	3e »	19,592	17,416
Température du liquide alcalin au moment du mélange.	1re »	18,979	16,577
	2e »	19,001	16,620
	3e »	19,024	16,657
Température de la solution saline au moment du mélange.	1re »	19,384	17,196
	2e »	19,592	17,411
	3e »	19,780	17,605

La valeur en eau du calorimètre, de l'agitateur et de la partie plongée du thermomètre étant, en somme, égale à $4^{gr},9$ et les chaleurs spécifiques des liquides dans le calorimètre, vu la dilution (une molécule d'acide ou de sel dans 3000 à 3600 molécules d'eau), pouvant être considérées comme égales à l'unité, on déduit des nombres précédents les résultats suivants, c'est-à-dire les chaleurs de neutralisation relatives à des fractions d'acide carbonylferrocyanhydrique qui correspondent à 49^{gr} d'acide sulfurique :

	Chaleur de neutralisation par la potasse.	Chaleur de neutralisation par la baryte.
	Cal	Cal
Première fraction	14,07	14,08
Deuxième »	13,87	14,14
Troisième »	13,96	13,95
Total.....	41,90	42,17

Afin de contrôler les sommes des chaleurs de neutralisation précédentes, on a fait, en ce qui concerne la neutralisation par la potasse, deux autres déterminations.

D'abord l'on a ajouté $60^{cc},02$ de potasse titrant

$$1^{gr},0404\,H^2SO^4$$

à une quantité équivalente d'acide carbonylferrocyanhydrique (¹) dissous dans 400^{gr} d'eau. Les données furent les suivantes :

Température du liquide acide au moment du mélange..	$18^{o},867$
Température de la potasse.....	$18,758$
Température de la solution saline.....	$19,492$

D'où résulte, pour la chaleur de neutralisation moléculaire, le nombre $42^{Cal},06$.

Dans une seconde expérience, on a opéré la même neutralisation d'une façon différente. Le liquide alcalin (valant $1^{gr},0053\,H^2SO^4$) était contenu dans une ampoule en verre très mince qu'on maintenait au fond du calorimètre à l'aide d'un collier en platine. Au bout de quatre heures, pendant lesquelles on agitait fréquemment, en observant chaque fois la température, on brisa l'ampoule à l'aide de l'écraseur en platine pour observer ensuite la marche du thermomètre pendant vingt minutes (10 lectures). L'élévation de température due à la réaction fut trouvée égale à $0^{o},600 = 19^{o},088 - 18^{o},488$, ce qui, pour une valeur en eau égale à $478^{gr},5$ et pour un titre acide du liquide alcalin de $1^{gr},0053\,H^2SO^4$, correspond à une chaleur de neutralisation moléculaire égale à $41^{Cal},98$ (²).

Enfin, en ce qui concerne la neutralisation par la baryte, on fit une expérience semblable à la précédente; les don-

---

(¹) En réalité, dans toutes ces neutralisations, on faisait toujours en sorte d'avoir un *très léger excès d'acide* après l'addition totale de la base. Dans l'expérience dont il s'agit, cet excès était égal à $\frac{1}{300}$.

(²) En effet, on a

$$0,600 \times 0,4785 \times \frac{3 \times 49}{1,0053} = 41,98.$$

nées furent les suivantes :

Titre sulfurique de la solution de baryte employée.	$1^{gr},087$
Température initiale.....	$18°,020$
Température finale.....	$18°,688$
Valeur en eau totale, après neutralisation.....	$469^{gr},6$

On en déduit, pour la chaleur de neutralisation moléculaire par la baryte, le nombre $42^{Cal},42$.

En résumé, on a trouvé, pour les chaleurs de neutralisation de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse et par la baryte, les résultats suivants :

	Potasse.	Baryte.
	Cal	Cal
Neutralisation fractionnée (somme)...	41,90	42,17
Neutralisation totale I.....	42,06	»
Neutralisation toatle II.....	41,98	42,42
Moyenne.....	41,98	42,29
Chaleur de neutral. par atome-gr. d'H.	13,99	14,09

Il résulte de ces déterminations que l'acide carbonylferrocyanhydrique est un acide fort, car sa neutralisation par les bases fortes, en solutions très étendues et à la température ordinaire, dégage environ 14^{Cal} par atome-gramme d'hydrogène neutralisé.

II. Dans son travail, déjà ancien, *Sur les combinaisons du cyanogène avec les métaux*, M. Joannis (1) considère l'acide ferrocyanhydrique comme étant un acide bibasique $H^2FeCy^3 = 108$, comparable à l'acide sulfurique. En solution, l'addition d'un équivalent de potasse lui a donné un dégagement de chaleur égal à $13^{Cal},56$, vers $11°,5$, alors que deux équivalents de la même base, c'est-à-dire la quantité nécessaire à la neutralisation totale de l'acide, dégageait $27^{Cal},75$; soit $2 \times 13^{Cal},88$ (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVI, 1882, p. 482.

(2) *Loc. cit.*, p. 515.

Afin de comparer rigoureusement les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide ferrocyanhydrique avec celles obtenues avec l'acide carbonylferrocyanhydrique, il m'a fallu opérer dans les mêmes conditions de température et de dilution.

L'acide ferrocyanhydrique qui m'a servi à faire ces dernières déterminations a été préparé en suivant le procédé de Posselt (Dict. de Wurtz et 2e suppl.). Après dessiccation pendant une quinzaine de jours dans le vide et à l'obscurité, en présence d'acide sulfurique et de potasse, cet acide se présentait sous la forme d'une poudre cristalline blanche, avec un faible reflet bleuâtre. Son titrage à la baryte, en présence de phénolphtaléine, m'a donné, sur $0^{gr},2160$ de matière, une acidité correspondant à

$$0^{gr},1946\,H^2SO^4,$$

alors que la théorie, pour $H^4FeC\overline{Az}^{6}$, exigerait $0^{gr},1960$.

Les neutralisations fractionnées de cet acide, par la potasse, ont été faites en ajoutant successivement quatre volumes égaux de $20^{cc},02$ de lessive de potasse pure, titrant $0^{gr},3470\,H^2SO^4$, à une solution aqueuse de l'acide dans 400^{gr} d'eau. Les températures furent les suivantes au moment des mélanges :

	Liquide		Solution saline.
	acide.	alcalin.	
	°	°	°
Première fraction...	18,124	18,069	18,357
Deuxième » ...	18,360	18,085	18,568
Troisième » ...	18,566	18,101	18,760
Quatrième » ...	18,758	18,120	18,937

Les valeurs en eau du calorimètre, de l'agitateur, etc., ayant été les mêmes que dans les expériences analogues relatées plus haut, l'on déduit de ces nombres, pour les chaleurs de neutralisation d'un atome-gramme d'hydrogène de l'acide ferrocyanhydrique par la potasse, les résul-

tats suivants :

	Cal
Première fraction.....	14,15
Deuxième »	13,86
Troisième »	14,07
Quatrième »	14,10
Total.....	56,18

Comme on le voit, ces nombres sont sensiblement identiques à ceux obtenus pour les chaleurs de neutralisations par atome-gramme d'hydrogène, de l'acide carbonylferrocyanhydrique par la potasse ou par la baryte. Il en résulte donc que la substitution, dans la molécule d'acide ferrocyanhydrique, d'un groupe CAzH divalent par un carbonyle n'a pas d'influence sensible sur l'énergie acide des atomes d'hydrogène qui restent dans la molécule d'acide carbonylferrocyanhydrique formé.

RECHERCHES SUR LES VAPEURS QU'ÉMETTENT LES DEUX VARIÉTÉS D'IODURE MERCURIQUE ET LA TEMPÉRATURE DE LEURS TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES;

PAR M. D. GERNEZ.

On sait depuis longtemps que l'iodure mercurique a deux formes cristallines distinctes, l'une quadratique rouge, stable aux basses températures, l'autre orthorhombique jaune, stable aux températures élevées. Les cristaux jaunes deviennent rouges avec un dégagement de chaleur de trois calories pour un poids HgI^2, d'après les mesures de M. Berthelot. Quant à la température où peut s'effectuer la transformation de l'une des formes en l'autre, on la considère comme comprise entre 126° et 142°. Si elle n'a pas été déterminée avec précision, cela tient à ce que

les cristaux rouges peuvent être chauffés sans changement à une température supérieure à celle où la transformation est possible; en d'autres termes, ils peuvent éprouver la *surchauffe cristalline* et, inversement, on peut refroidir les cristaux jaunes bien au-dessous de cette même température de transformation, et ils ne deviennent pas rouges immédiatement (1); c'est un cas de *surfusion cristalline*. Dans ces deux états opposés la transformation peut être rapidement provoquée par le contact d'un cristal jaune dans le premier cas, rouge dans le second, ou bien par une action mécanique. Ces phénomènes sont analogues à ceux que j'ai jadis étudiés sur les deux variétés orthorhombique et clinorhombique du soufre.

Qu'advient-il de ces cristaux quand ils se vaporisent? La question a été posée notamment à l'occasion d'idées émises sur la manière dont il faudrait envisager la constitution qu'ont, à l'état de vapeur, les molécules des corps cristallisés. M. Wyrouboff (2) a rappelé, à ce sujet, une expérience dans laquelle Frankenheim chauffait sur une plaque de verre les deux variétés rouge et jaune, à une température inférieure à celle où les cristaux rouges seraient devenus jaunes; il recevait les vapeurs émises par les cristaux sur une lame de verre très voisine de la première et observait qu'il s'y déposait à la fois les deux espèces de cristaux. On a conclu de cette expérience que chaque variété avait conservé son individualité à l'état de vapeur et donné, en se condensant, des cristaux de la forme initiale. M. Berthelot a fait remarquer plus tard (3)

(1) J'ai conservé pendant plus d'une année des cristaux jaunes en les laissant dans une glacière à une température inférieure de plus de 120° à celle où la transformation en cristaux rouges est possible.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 291 (28 avril 1893).

(3) *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. III, p. 432 (novembre 1894).

que l'expérience ne comporte pas cette conclusion. Je me suis proposé d'étudier systématiquement la vaporisation des deux variétés d'iodure mercurique aux diverses températures.

Ce corps qui fond vers 254° et bout sous la pression atmosphérique entre 340° et 360° a une tension de vapeur très faible même à 150°; sa vaporisation dans l'air est extrêmement lente, elle est incomparablement plus rapide dans le vide; il y a donc économie de temps à opérer dans un gaz aussi raréfié que possible. On évite en même temps l'entraînement de particules solides par les courants gazeux qui se produisent nécessairement dans un milieu où deux régions sont à des températures très différentes.

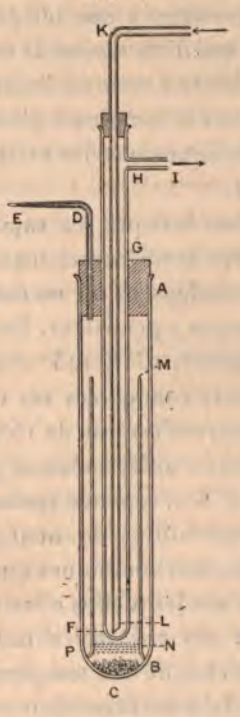
J'ai employé un dispositif qui permet d'étudier la vaporisation de l'iodure mercurique à diverses températures et de recevoir les vapeurs produites sur une surface intérieure plus froide. C'est une sorte d'appareil chaud et froid.

Il est formé d'un tube cylindrique vertical AB (*fig.* 1) de 25^{cm} de diamètre intérieur et de 20^{cm} à 25^{cm} de hauteur, au fond duquel on place une couche d'iodure mercurique C de quelques millimètres d'épaisseur. Il est fermé par un épais bouchon de caoutchouc percé de deux trous dont l'un reçoit l'extrémité d'un tube DE par lequel on fera le vide avec la pompe à mercure et que l'on scellera à la lampe, l'autre est traversé par un tube FG de 8^{mm} environ de diamètre, fermé à sa partie inférieure, prolongé au-dessus du bouchon par un tube de déversement GHI dans lequel entre un tube intérieur KL, taillé en biseau à son extrémité L et qui amène jusqu'au fond du précédent le courant liquide provenant d'un réservoir extérieur. Le tube ainsi refroidi GF descend jusque dans le voisinage de l'iodure mercurique, dont il condense la vapeur.

Pour éliminer les poussières d'iodure mercurique pré-

existantes qui par leur présence détermineraient la forme des cristaux, il faut isoler le tube froid de la surface intérieure du tube chauffé directement. A cet effet, on double en quelque sorte celui-ci par un tube ouvert aux deux bouts MN qui porte près de son extrémité inférieure N, et à quelques millimètres des cristaux d'iodure mercurique,

Fig. 1.



quatre rondelles de toile fine de platine P destinées à arrêter les poussières solides projetées lorsque l'action de la chaleur fait éclater les petits cristaux. On a chauffé au rouge ce tube avant de le mettre en place, et c'est à son intérieur que l'on ajuste le tube GF, sur lequel on con-

densera la vapeur, après l'avoir débarrassé de toute poussière par un chauffage préalable.

Le vide étant fait dans l'appareil, on fait circuler à l'intérieur le courant d'eau froide et l'on en plonge lentement la partie inférieure dans un bain à température constante, eau ou solution plus ou moins concentrée et bouillante de chlorure de calcium.

1° *Vaporisation des cristaux d'iodure jaune.* — Lorsqu'on chauffe les cristaux à une température où la forme jaune est stable et que l'on amène le tube intérieur à une température supérieure à celle où les cristaux jaunes peuvent se produire, tout le monde est d'accord pour admettre qu'il se condense uniquement des cristaux jaunes, et c'est ce que j'ai constaté.

En est-il de même lorsque les vapeurs émises par les cristaux jaunes à une température supérieure à celle de la transformation se condensent sur un corps assez froid pour que les cristaux rouges y persistent. Des expériences faites à diverses températures, 135°, 143° et jusqu'à 170°, montrent que les vapeurs condensées sur le tube froid, même lorsque la température n'est que de 15°, y forment encore une couche de cristaux uniformément jaunes.

D'où il suit que les vapeurs émises par les cristaux jaunes, à toutes températures, donnent par refroidissement des cristaux jaunes orthorhombiques quelle que soit la température des parois sur lesquelles elles se forment.

2° *Vaporisation des cristaux d'iodure rouge.* — Le bain ambiant étant chauffé à la température de 116°5, inférieure à celle où la transformation est possible, j'ai fait circuler dans le tube froid de l'eau à 80°; il s'est déposé sur sa surface, au bout de quelques minutes, une pellicule jaune qui s'est transformée peu à peu en cristaux orthorhambiques isolés, très brillants; en une heure ces cristaux avaient près de 1^{mm} de longueur.

Un autre appareil chauffé à la même température et à l'intérieur duquel j'ai fait passer un courant d'eau à 55° a donné de même un dépôt jaune se résolvant plus rapidement en cristaux qui s'allongeaient plus vite.

Les mêmes effets s'observent plus rapidement encore si l'on chauffe les cristaux toujours à 116°5 et que le courant d'eau froide intérieur soit à 14°.

Il est donc bien établi que les cristaux rouges quadratiques émettent à 116°,5 des vapeurs qui donnent exclusivement des cristaux jaunes orthorhombiques, quelle que soit la température du corps sur lequel elles se condensent.

D'autres séries d'expériences faites avec un bain ambiant chauffé à 110°, 100°, 80° ont donné les mêmes résultats; la seule différence que l'on observe, c'est que l'allongement des cristaux jaunes est d'autant plus lent que la température du bain est plus basse, ce qui tient évidemment à ce que la tension de la vapeur émise est alors plus faible.

J'ai poursuivi cette étude en abaissant la température du bain ambiant à 54°, et, pour diminuer la lenteur du phénomène, j'ai fait circuler dans le tube intérieur un courant d'eau glacée qui sortait de l'appareil à 5°. Comme dans les expériences précédentes, il s'est produit un dépôt d'iodure jaune, plus pâe qule les précédents.

J'ai abaissé encore la température ambiante, une fois à 30°, une autre fois à 25°, pendant que je faisais circuler dans le tube froid un courant de chlorure de méthyle bouillant à —24°, et après quelques heures j'ai obtenu des dépôts très nets d'iodure jaune qui persistent depuis plus d'un an dans le tube où ils se sont formés.

On peut donc conclure de ces expériences que la vapeur émise par l'iodure mercurique rouge à toutes les températures, depuis celle où la transformation en iodure jaune est possible jusqu'à 25°, dépose spontanément et unique-

ment, en se condensant, des cristaux jaunes de la forme qui n'est stable qu'aux températures élevées.

Est-on autorisé à tirer de ce résultat une conséquence plausible sur la constitution de la vapeur émise par les deux variétés d'iodure mercurique? La plus naturelle consisterait à admettre qu'elle a la forme qui correspond à la variété jaune, puisque, quelle que soit son origine, elle donne par condensation spontanée exclusivement des cristaux jaunes.

Cette conclusion ne s'impose pas d'une manière absolue, comme on va en juger par les expériences suivantes.

Reprenons une quelconque des opérations précédentes. Avant de mettre le tube froid en place, exerçons une friction légère sur une moitié de sa surface avec des cristaux rouges et sur l'autre moitié avec des cristaux jaunes, puis ajustons l'appareil et mettons-le dans le bain à une température quelconque. Nous verrons bientôt des cristaux rouges se montrer et s'allonger sur les parcelles, jusque-là invisibles, laissées par les cristaux rouges, tandis que sur l'autre moitié du tube apparaîtront et grossiront des cristaux jaunes. Le résultat sera le même, quelle que soit la forme des cristaux rouges ou jaunes qui émettent les vapeurs. Ces expériences que l'on peut varier de bien des façons montrent que la vapeur d'iodure mercurique, *quelle qu'en soit l'origine,* peut contribuer à faire dans les mêmes conditions de température l'une ou l'autre des deux formes suivant la nature de l'amorce cristalline qu'elle rencontre.

C'est un résultat tout à fait analogue à celui que j'ai établi jadis sur la production dans le soufre surfondu et à la même température de trois variétés de soufre suivant la forme des poussières cristallines qu'on y introduit; il est aussi analogue à la production dans le même milieu et à la même température de cristaux droits ou gauches de

chlorate de sodium, de sulfate de strontiane, etc., suivant la forme du cristal que l'on introduit dans les solutions sursaturées de ces substances.

Pour ce qui concerne l'iodure mercurique, en l'absence d'amorce cristalline, la vapeur émise par les deux variétés de cristaux se dépose toujours, quelle que soit la température, sous la forme orthorhombique jaune qui se transforme ultérieurement, dans les conditions indiquées plus haut, en cristaux quadratiques.

Quant à la température à laquelle s'effectue la transformation de l'une des variétés en l'autre, les phénomènes de surchauffe des cristaux rouges et de surfusion cristalline des jaunes permettent d'expliquer la diversité des nombres trouvés par les savants qui l'ont observée. Elle est indiquée par les uns (1) comme se produisant vers 150°, par les autres (2) vers 130°; des déterminations plus précises (3) fixent cette température à 126°.

Si l'on considère qu'un cristal de l'une des variétés détermine la formation de cristaux identiques dans les conditions de température et de pression où ils sont la figure d'équilibre stable, on voit qu'il est possible de déterminer avec certitude la température de la transformation. On opère sur une couche mince d'iodure mercurique dont une partie est rouge et une autre chauffée de manière à devenir jaune; on met le tout dans un bain à température constante et l'on voit quels sont les cristaux qui augmentent aux dépens des autres. Si le milieu am-

---

(1) OPPENHEIM, *Dictionnaire de Wurtz*, t. II, 1re Partie, p. 346.

(2) WYROUBOFF, *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 216.

(3) *Traité de Chimie de* GMELIN et G.-F. RODWELL, et H.-M. ELDER (*Proceedings of Royal Society*, t. XXVIII, p. 284).

biant est à une température inférieure à celle où la transformation est possible, les cristaux rouges envahissent la région jaune contiguë; s'il est à une température supérieure, les cristaux jaunes se développent aux dépens des rouges.

L'expérience nécessite quelques précautions que je vais indiquer. 1° Il convient d'opérer dans des tubes de verre très minces, afin que la température des cristaux qui s'y trouvent soit aussi peu différente que possible de celle du milieu ambiant marquée par le thermomètre. 2° Il faut, de plus, que l'iodure mercurique forme une couche *continue* adhérente à la paroi du tube. S'il y avait discontinuité, la transformation des cristaux pourrait s'arrêter court à cette lacune, au lieu de continuer aux points situés en face. On obtient facilement une couche continue, lorsqu'on opère sous la pression atmosphérique, en fondant l'iodure dans le tube ouvert, étalant le liquide sur ses parois et refroidissant. 3° Pour suivre la marche du phénomène, qui est très lente dans le voisinage du point de transformation, il est nécessaire de tracer sur le tube des traits équidistants qui serviront de repère.

Le tube présentant des régions rouges et jaunes déterminées, par exemple, au moyen d'un fil de platine enroulé en hélice et chauffé par un courant électrique, est plongé dans un bain à température constante et l'on suit la marche du phénomène : elle est rapide si la température est inférieure d'une quinzaine de degrés au point de transformation; elle est beaucoup plus lente pour des températures plus rapprochées et, par des essais successifs, on reconnaît que le point de transformation est compris entre deux températures de plus en plus voisines. A 125° les cristaux rouges s'allongent sur fond jaune avec une lenteur extrême; à 127° les cristaux jaunes envahissent le fond rouge, mais avec une vitesse très faible : la tempéra-

ture de transformation est donc très voisine de 126° sous la pression atmosphérique.

La température de transformation des deux espèces de cristaux *dans le vide* peut être déterminée de la même manière. Il est cependant nécessaire de faire une remarque : si, en effet, après avoir placé dans un tube les cristaux rouges, fait le vide avec la trompe à mercure jusqu'à une fraction de millimètre et scellé le tube à la lampe, on essaye de liquéfier l'iodure pour en étaler une couche mince sur les parois, on reconnaît que les cristaux se subliment sans passer par l'état liquide et vont se déposer plus loin en poussière cristalline à éléments isolés. On évite cet inconvénient en liquéfiant l'iodure dans le tube avant de faire le vide. On peut alors procéder comme nous l'avons indiqué, et l'on constate que la température de transformation est sensiblement la même que sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire voisine de 126°.

Ce résultat qui est d'accord avec les prévisions, est en contradiction complète avec le nombre donné par M. Wyrouboff (1). Ce savant, aussi remarquable par l'originalité de ses vues que par l'importance de ses découvertes, a indiqué que cette température de transformation dans le vide est seulement de 75°. J'ai recherché la circonstance qui a pu mettre en défaut la perspicacité de M. Wyrouboff, et voici ce que j'ai constaté : si l'on met dans un tube des cristaux rouges d'iodure mercurique, qu'on y raréfie l'air autant que possible et qu'on le scelle à la lampe, il se produit, dès qu'on le chauffe, des vapeurs d'iodure. Ces vapeurs, quelle que soit la température de leur production, donnent, comme je l'ai établi plus haut, lorsqu'elles rencontrent un corps froid, des cristaux jaunes. M. Wy-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. IX, p. 291.

rouboff chauffait le tube à 75°, le retirait du bain et observait un dépôt jaune. Ces cristaux jaunes ne provenaient pas de l'action de la chaleur sur les cristaux rouges, mais de la condensation, sur la paroi refroidie, de la vapeur émise dans le vide par les cristaux.

On obtient le même résultat lorsqu'on chauffe l'iodure rouge dans le vide à toutes les températures supérieures ou inférieures à 126° dès qu'on retire le tube du bain et qu'il a le contact de l'air froid.

SUR UN NOUVEL ALCOOL TERPÉNIQUE, LE PINÉNOL, ET SUR SES DÉRIVÉS;

PAR M. P. GENVRESSE.

Si l'on fait agir sur le pinène, ou essence de térébenthine, des vapeurs nitreuses ou du peroxyde d'azote, on obtient un nouvel alcool terpénique, le pinénol, et en même temps, en petite quantité, une oxime, la pinénonoxime.

Pinénol $C^{10}H^{16}O$.

J'ai obtenu ce corps de deux manières différentes, soit par l'action des vapeurs nitreuses sur le pinène, soit par celle du peroxyde d'azote sur ce même hydrocarbure.

Les vapeurs nitreuses étaient préparées avec l'amidon et l'acide nitrique de densité égale à 1,35. Elles passaient d'abord dans un flacon entouré d'un mélange de glace et de sel, où l'eau et l'acide nitrique entraînés se condensaient; elles arrivaient ensuite dans le pinène placé au milieu du même mélange réfrigérant. On opérait à la fois

sur 100^{gr} de terpène et on y faisait arriver les vapeurs dégagées de quatre ballons dans chacun desquels on avait mis 300^{gr} d'amidon et 100^{gr} de l'acide nitrique dont nous avons déjà parlé. On neutralise ensuite par les carbonates de potassium ou de sodium et on entraîne par la vapeur d'eau.

Comme il nous est arrivé souvent que le contenu du récipient où se faisait l'opération fusait à la fin de la réaction et qu'alors il ne restait rien et qu'en employant moins de vapeurs nitreuses, les rendements étaient très mauvais, nous avons remplacé ces dernières par le peroxyde d'azote.

Le même accident ne nous est plus jamais arrivé, et les rendements ont été plutôt meilleurs.

Nous préparons le peroxyde d'azote par la méthode ordinaire; malgré le soin avec lequel on dessèche le nitrate de plomb, le peroxyde d'azote obtenu contient toujours un peu d'eau, que nous lui enlevons en partie en lui faisant traverser un flacon à deux tubulures; de là l'hypoazotide se rend dans le pinène entouré d'un mélange de glace et de sel où il est absorbé.

Nous employons pour chaque opération 200^{gr} de nitrate de plomb pulvérisé et desséché et 200^{gr} d'essence de térébenthine.

Lorsque la réaction est achevée, et elle dure environ quatre heures, nous ajoutons au pinène ainsi traité une solution concentrée de carbonate de potassium ou de sodium de manière à neutraliser la liqueur et nous entraînons ensuite par un courant de vapeur d'eau.

L'essence de térébenthine non attaquée passe d'abord et ensuite le pinénol, d'autant plus mélangé de produits nitrés qu'on approche davantage de la fin de l'opération. Il reste dans l'appareil où se fait l'entraînement une substance visqueuse, sentant le miel et dont, jusqu'à présent

du moins, nous n'avons rien pu tirer. On change le récipient qui reçoit les vapeurs condensées, lorsqu'elles ne sentent plus le pinène; en même temps, du reste, le liquide qui passe devient laiteux.

On agite cette dernière partie avec de l'éther qui enlève à l'eau le pinénol et un autre produit en petite quantité. On n'a plus ensuite qu'à distiller l'éther pour avoir le pinénol impur. Si ce composé devenait industriel et si l'on continuait l'emploi de l'éther, on aurait intérêt à récupérer ce que l'eau a dissous de ce dernier, l'eau dissolvant, comme on le sait, environ le dixième de son poids d'éther.

Comme un peu de pinénol a été entraîné avec l'essence de térébenthine, il est bon de reprendre cette dernière par un courant de vapeur d'eau, le pinénol ne passera guère qu'à la fin et pourra être mis à part.

En partant de 400^{gr} de pinène, on en récupère environ 250^{gr} et l'on obtient une quarantaine de grammes de pinénol brut. Avant de soumettre ce dernier à la distillation, il est bon de l'entraîner de nouveau par un courant de vapeur d'eau; le pinénol passera d'abord presque pur et ensuite de plus en plus mélangé d'un corps cristallisé, une oxime que nous obtiendrons plus tard d'une autre manière; il est bon de mettre de côté les dernières portions obtenues, l'oxime cristallisera; mais on n'en aura qu'une toute petite quantité.

Le liquide ainsi obtenu est ensuite séché sur le chlorure de calcium et distillé. Il est utile de faire d'abord cette opération sous la pression ordinaire, malgré les pertes qui en résultent, avec un tube Le Bel et Henninger ou tout autre appareil analogue. L'appareil distillatoire au commencement de l'opération se remplit d'abord d'oxyde azotique, qui au contact de l'air donne des vapeurs nitreuses, un corps nitré se décomposant; le thermomètre placé dans la vapeur monte peu à peu jusqu'à 225° et la

majeure partie du liquide distille alors, mais en même temps une partie du produit se décompose et de l'eau passe simultanément : il reste à la fin de l'opération dans le ballon une substance noire visqueuse qui n'a pas de point d'ébullition fixe. On sèche sur du chlorure de calcium et on distille de nouveau dans le vide; la majeure partie du liquide passera de 140° à 143° sous la pression de 45^{mm}. On aura ainsi du pinénol pur, contenant malgré tout encore quelques traces de produit nitré. Le rendement est ainsi de la moitié environ du produit brut. On arriverait au même résultat par plusieurs distillations sous pression réduite.

Combustion du pinénol.

	gr
Matière	0,210
H^2O	0,2268
CO^2	0,6044

ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	10,8	10,5
C	78,42	78,9

Nous avons ensuite pris le poids moléculaire du même corps dans l'acide d'acétique avec l'appareil de M. Raoult.

Matière	2^{gr},3560
Acide acétique	165^{gr}
Abaissement de température	0°,35

	Trouvé.	Calculé.
Poids moléculaire	159	152

Nous avons également cherché sa réfraction moléculaire et nous l'avons comparée à celle que l'on obtient en la calculant d'après les nombres donnés par M. Brühl, et nous avons eu une concordance parfaite en admettant que

le pinénol contienne une double liaison, double liaison que nous avons du reste trouvée par une autre méthode.

Calcul de la réfraction moléculaire.

Indice de réfraction.....	1,497
Densité.....	0,9952

d'où nous obtenons, par la formule $\frac{n^2-1}{n^2-2}\frac{M}{d}$, le nombre 44,563; la théorie exigerait pour une double liaison le nombre 44,85.

Propriétés physiques. — Le pinénol est un liquide légèrement jaune, son odeur est agréable. Il bout à 225° sous une pression de 740^{mm} et à 143° sous une pression de 45^{mm}. Nous avons déjà donné sa densité à 0° et son indice de réfraction; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, etc. Il dévie à gauche le plan de polarisation (nous sommes partis de l'essence de térébenthine française), sa déviation pour la raie D = — 14°,66; nous l'avons calculée d'après la formule $\alpha_D = \frac{a\,100}{l\,dp}$, où a représente la moyenne des observations, l, la longueur du tube en décimètres, d la densité du mélange de chloroforme et de substance et p le pourcentage de cette dernière :

$$a = -4°,19', \quad d = 1,4, \quad p = 10,5, \quad l = 0^m,2.$$

Nous avons opéré à la température de 15°.

Propriétés chimiques. — *Action de la chaleur.* — Nous avons déjà dit que ce corps se décomposait en partie, quand on le distillait sous la pression ordinaire; il se décompose également, mais beaucoup moins, quand on opère sous pression réduite.

Action du brome. — Nous avons déjà trouvé théoriquement que le pinénol devait contenir une double liaison; nous pouvons montrer expérimentalement qu'il en est

ainsi ; en effet, une molécule de ce corps absorbe une molécule de brome, sans qu'il se dégage d'acide bromhydrique et sans qu'il y ait coloration ; il y a en même temps dégagement de chaleur.

Nous sommes partis de $5^{gr},57$ de matière que nous avons dissous dans le benzène pur et nous avons ajouté peu à peu à la dissolution $6^{gr},48$ de brome ; si à partir de ce moment, on continuait à introduire de ce dernier, il se décolorerait encore, mais pas instantanément, et de l'acide bromhydrique se dégagerait ; pour une double liaison la théorie exigerait $6^{gr},91$. *Nous pouvons donc admettre, d'après tout ce qui précède, que le pinénol contient dans sa molécule une double liaison.*

Nous ne sommes point parvenus à obtenir ce dérivé bibromé cristallisé ; par évaporation du benzène, on a un liquide visqueux, qui devient peu à peu brun ; nous avons essayé de l'entraîner par la vapeur d'eau et nous avons obtenu un liquide dont les analyses ne conduisaient pas à une formule rationnelle ; l'eau qui avait passé en même temps contenait de l'acide bromhydrique ; la distillation sous pression réduite ne nous a pas non plus donné de résultat, le liquide se décomposant encore.

Action de l'isocyanate de phényle. — Si l'on abandonne à lui-même un mélange équimoléculaire de pinénol et d'isocyanate de phényle, il se dépose peu à peu des cristaux au fond du vase où se fait la réaction et la proportion des cristaux qui se forment est fonction du temps. Ces cristaux sont constitués par de la diphénylurée

$$CO\begin{matrix}\diagup AzH - C^6H^5 \\ \diagdown AzH - C^6H^5\end{matrix}.$$

Nous les avons caractérisés par leur point de fusion, 232°, et par leur analyse complète que nous avons répétée deux

fois. On pourrait peut-être expliquer cette réaction de la manière suivante :

L'isocyanate de phényle se combinerait d'abord au pinénol pour donner un composé analogue à celui qu'on obtient avec l'isocyanate et les alcools terpéniques $CO\begin{matrix}/AzH-C^6H^5\\\backslash OC^{10}H^{15}\end{matrix}$; sur ce corps réagirait ensuite une deuxième molécule d'isocyanate pour donner de la diphénylurée, de l'anhydride carbonique, etc.

$$CO\begin{matrix}/AzH-C^6H^5\\\backslash OC^{10}H^{15}\end{matrix} + CO = Az-C^6H^5$$

$$= CO\begin{matrix}/AzH-C^6H^5\\\backslash AzH-C^6H^5\end{matrix} + C^{10}H^{14} + CO^2.$$

Tout se passe comme si l'isocyanate enlevait au pinénol une molécule d'eau, et l'on sait qu'en présence de l'eau l'isocyanate donne de la diphénylurée et de l'anhydride carbonique.

Fonction du pinénol. — Ce qui précède ne nous montre point quelle est la fonction du corps que nous étudions; ce qui va suivre nous fera voir que nous sommes en présence d'un alcool secondaire. En effet, traité par l'anhydride phosphorique, il se transformera en cymène; l'anhydride acétique nous fournira un éther et le mélange chromique un cétone. C'est la raison pour laquelle nous avons nommé ce corps pinénol.

Action de l'anhydride phosphorique. — Comme nous venons de le dire, l'anhydride phosphorique enlève au pinénol une molécule d'eau; la réaction se fait à la température ordinaire et il y a en même temps dégagement de chaleur. Nous avons introduit peu à peu un excès d'anhydride dans le liquide et distillé ensuite; le liquide ainsi obtenu redistillé a passé presque tout entier à la température de 168° à 170°, qui est la température d'ébullition

du cymène; il ne fixe point de Br par addition, il ne contient point d'oxygène et son analyse concorde avec la formule $C^{10}H^{14}$.

Combustion.

	gr
Matière	0,1314
H^2O	0,1289
CO^2	0,4297

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C	89,2	89,5
H	10,9	10,5

Éther acétique du pinénol $C^{10}H^{15}O - CO - CH^3$. — La facilité avec laquelle le pinénol perd de l'eau nous a empêché d'obtenir son éther acétique et d'autres de ses éthers à l'état de pureté absolue. Nous avons essayé successivement l'anhydride acétique seul, l'anhydride et l'acétate de sodium, l'acide acétique cristallisable et l'acide sulfurique, son dérivé sodé et l'anhydride acétique.

C'est ce dernier procédé qui nous l'a donné dans le plus grand état de pureté; peut-être encore cette difficulté provient-elle de ce que l'éther se décompose à l'ébullition même dans le vide et de ce que les produits de la décomposition passent en même temps que lui à la distillation; en tous cas, l'éther acétique ne distille pas sans décomposition, même sous pression réduite.

Le sodium attaque le pinénol à la température ordinaire avec dégagement d'hydrogène. Pour empêcher autant que possible une hydrogénation analogue à celle qu'on obtient quand on traite de la même manière le linalol, nous avons opéré sous pression réduite et chauffé un peu. L'attaque par le sodium achevée, nous avons distillé le liquide surnageant; mais il nous a été impossible de l'enlever ainsi

tout entier sans charbonner le dérivé sodé; au lieu de reprendre ensuite ce dernier par l'éther anhydre qui donne une bouillie non filtrable, il vaut mieux le traiter immédiatement par l'anhydride acétique, reprendre par l'eau pour décomposer l'excès de ce dernier, recueillir l'huile surnageante, la sécher et la distiller ensuite dans le vide.

On obtient ainsi un corps passant vers 150° sous une pression de 40^{mm}. La saponification de ce composé par une solution alcoolique de potasse nous a montré que nous nous trouvions bien en présence de l'éther acétique du pinénol, mais impur.

L'éther acétique du pinénol a l'odeur d'essence de lavande.

En suivant la méthode de M. Haller, nous avons préparé l'éther acide succinique du pinénol, qui se présente sous la forme d'un liquide sirupeux et qui saponifié par la potasse alcoolique redonne l'alcool dont on est parti, mais avec un faible rendement.

Action de l'acide chromique. — Le pinénol traité par l'acide chromique ou le mélange chromique se transforme en la cétone correspondante, la pinénone.

Pinénone $C^{10}H^{14}O$.

Nous avons obtenu ce corps en traitant le pinénol, soit par l'acide chromique et l'acide sulfurique, soit par le mélange chromique. Nous avons opéré à la manière ordinaire : Dans 1^{lit} d'eau, on verse 40^{gr} d'acide sulfurique, après y avoir introduit 25^{gr} d'acide chromique et ensuite peu à peu en agitant 50^{gr} de pinénol; le mélange s'échauffe, devient noir; il se forme une combinaison chromique de l'alcool; on chauffe au bain-marie toujours en agitant; peu à peu le contenu du vase dans lequel se fait l'opération devient limpide, prend la couleur caractéristique du sulfate

chromique, et par le repos une huile peu colorée surnage; on la décante, on l'entraîne par un courant de vapeur d'eau et on la rectifie sous pression réduite; presque tout passe à 132°, sous une pression de 43^{mm}; le rendement est d'environ 65 pour 100 du pinénol employé.

On obtiendrait les mêmes résultats par le mélange chromique.

L'analyse montre que l'on se trouve en présence de la cétone du pinénol.

Combustion.

	gr
Matière.....	0,2500
H^2O.....	0,2205
CO^2.....	0,7291

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	79,53	80,00
H.....	9,8	9,5

Ce corps ne contient, comme celui qui nous a servi de point de départ, que des traces d'azote.

Nous avons cherché sa réfraction moléculaire et les résultats que nous avons obtenus concordent avec la réfraction moléculaire théorique, pourvu qu'on admette que la molécule contienne une double liaison; nous montrerons plus loin que cette double liaison existe bien en réalité.

La densité et l'indice de réfraction étant respectivement 0,9953 et 1,5002 on trouve pour la réfraction moléculaire de la pinénone le nombre 44,33 et le nombre théorique est de 43,84, en admettant dans la molécule l'existence d'une double liaison.

Propriétés physiques. — La pinénone est un liquide jaune, d'odeur agréable; elle bout à 132° sous une pres-

sion de 43^{mm}. Nous avons déjà donné sa densité et son indice de réfraction ; $d_0 = 0,9953$ et $n_D = 1,500$. Son pouvoir rotatoire est beaucoup plus élevé que celui de l'alcool correspondant ; il est pour la raie D de $-21°,12$.

Nous l'avons calculé de la même manière que celui du pinénol, à la même température, 14°, et toujours d'après la même formule : $\alpha_D = \frac{a \times 100}{ldp}$, dans laquelle a, l, d, p représentent les mêmes données que précédemment : ici $a = 10°32'$, $d = 1,34$, $p = 18,6$, $l = 0^m,2$, ce qui donne pour α_D le nombre $-21°,12$.

La pinénone est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. ; elle est insoluble dans l'eau.

Propriétés chimiques. — La pinénone est beaucoup plus stable en présence de la chaleur que l'alcool correspondant.

Action du brome. — De même que l'alcool correspondant, la pinénone fixe une molécule de brome. L'opération se fait de la même manière et l'on arrive aux mêmes résultats : le brome se décolore instantanément et il n'y a pas de dégagement d'acide bromhydrique, tant qu'une molécule de brome n'est pas ajoutée ; nous avons pris 4^{gr} de cétone et $4^{gr},4$ de brome ont pu y être versés goutte à goutte sans que la liqueur se colorât et sans qu'il y eût dégagement d'acide bromhydrique ; la théorie eût exigé $4^{gr},25$; il n'en était plus de même à partir du nombre 4,4.

Nous ne sommes pas parvenus à faire cristalliser ce bibromure.

Action du chlorhydrate de semicarbazide. Semicarbazone : $C^{10}H^{14} = Az - AzH - CO - AzH^2$. — Nous avons préparé cette semicarbazone à la manière habituelle, en traitant la cétone par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium en présence de l'alcool ; nous avons

chauffé ce mélange pendant une heure, chassé ensuite l'alcool, en le distillant.

La cétone non attaquée a été enlevée par un courant de vapeur d'eau et il y en avait fort peu; il est resté dans le ballon où se faisait l'entraînement un produit solide.

Nous avons essayé successivement de le faire cristalliser dans l'alcool et dans l'éther; comme il est soluble en toutes proportions dans ces dissolvants, nous n'avons obtenu qu'un produit sirupeux qui, cependant, a commencé à cristalliser au bout d'une quinzaine de jours.

Nous sommes arrivés plus vite à ce résultat en le traitant par l'eau bouillante qui en dissout un peu et qui l'abandonne par refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline fondant à 82°.

Nous en avons dosé l'azote :

Matière	0^{gr}, 1409
Azote à la température de 12° et sous la pression de 746^{mm}	22^{cc}, 5

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az	20	20,2

Nous avons obtenu de bien plus beaux cristaux avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Pinénonoxime $C^{10}H^{14} = Az - OH$.

On prépare la pinénonoxime en traitant à la manière habituelle la pinénone par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous chauffons pendant quatre heures une partie de pinénone, une de chlorhydrate et une à une et demie de soude caustique; le chlorhydrate a d'abord été dissous dans la plus petite quantité d'eau possible; on a ensuite ajouté

la substance et assez d'alcool pour que cette dernière fût dissoute et enfin la soude. Lorsque l'opération est terminée, on filtre, pour séparer le chlorure de sodium formé, on distille l'alcool, l'oxime cristallise.

Comme ce corps se forme en très petite quantité dans la préparation du pinénol, nous nous sommes assuré que le pinénol qui nous a servi à préparer la pinénone, et cette dernière ne contenaient que des traces d'azote; nous avons du reste répété avec le pinénol qui nous avait servi à préparer la pinénone les opérations qui nous avaient conduits à l'oxime et nous n'avons pas du tout obtenu de pinénonoxime; l'expérience deux fois répétée nous a toujours conduit au même résultat négatif : la pinénonoxime n'existait donc pas toute formée dans la pinénone, au moins en quantité déterminable.

Le rendement en oxime ne nous permettrait pas non plus de l'admettre. Les expériences négatives précédentes prouvent en outre que le pinénol ne contenait pas de proportions sensibles de pinénone, en admettant toutefois qu'elle en contînt.

Analyse de la pinénonoxime.

Combustion.

	gr
Matière	0,1446
H^2O	0,1200
CO^2	0,3840

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},1840$
Azote à 11° sous la pression de 740^{mm}	13^{cc}

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	72,4	72,7
H.....	9,2	9,09
Az.....	8,3	8,4

Propriétés physiques. — La pinénonoxime se présente sous la forme de très beaux cristaux blancs; l'éther les donne en belles grandes plaquettes appartenant au système orthorhombique; elle est très soluble dans l'éther, le chloroforme, un peu moins dans l'alcool bouillant qui l'abandonne cristallisé par refroidissement; elle fond à 89°; sa déviation pour la raie D est de — 22°,3.

Nous avons pris son pouvoir rotatoire de la même manière que celui des corps précédents, toujours en solution chloroformique, à la température de 17°, et nous l'avons calculée d'après la même formule $\alpha_D = \frac{a \times 100}{ldp}$ où a, l, d, p représentent toujours les mêmes données :

$$a = -3°38', \quad d = 1,4, \quad l = 0^m,2, \quad p = 5,4;$$

d'où

$$\alpha_D = -22°.3.$$

La pinénonoxime distille en se décomposant vers 170° sous une pression de 45^{mm}.

Propriétés chimiques. — *Pinénonoxime dibromée :* $C^{10}H^{15}Br^2 = Az - OH$. — La pinénonoxime fixe une molécule de brome, pour donner un composé dibromé. Nous avons opéré en solution chloroformique et ajouté du brome jusqu'à ce que la coloration de ce dernier persistât; par évaporation nous avons obtenu de beaux cristaux solubles dans l'éther, le chloroforme, un peu moins dans l'alcool; cristallisé dans l'alcool, il fond à 152°. Nous

avons fait le dosage du brome :

Matière	$0^{gr},1482$
AgBr	$0^{gr},169$

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	48,8	49,2

Action de l'isocyanate de phényle. Formation du $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ AzH \\ | \\ CO \end{matrix}$ *corps :* $C^{10}H^{14} = AzO.CO$. — La pinénonoxime se combine molécule à molécule avec l'isocyanate de phényle pour donner de belles aiguilles; l'opération se fait dans l'éther anhydre. La combinaison est pour ainsi dire instantanée, les cristaux se déposant presque immédiatement; le rendement est pour ainsi dire théorique.

Nous avons fait l'analyse complète de ce corps.

Combustion.

	gr
Matière	0,2012
H_2O	0,1336
CO_2	0,5268

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},1949$
Azote à 10° et sous la pression de 741^{mm}	27^{cc}

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	7,33	7,07
C	71,4	71,83
Az	10,3	9,95

Ce composé fond à 135°; il est peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool.

Action du chlorure de benzoïle; formation du corps : $C^{10}H^{14} = AzO - CO - C^6H^5$. — Nous avons obtenu ce composé en dissolvant l'oxime dans l'éther et en ajoutant à la dissolution pour une molécule d'oxime une de chlorure de benzoïle; peu à peu le produit benzoïlé se précipite; ici encore le rendement peut être considéré comme théorique. Nous nous sommes assuré que le composé ainsi obtenu ne contenait pas de chlore et nous en avons dosé l'azote.

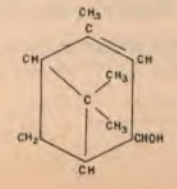
Matière.....	$0^{gr},1945$
Az à 12° et sous la pression de 733^{mm}.....	$11^{cc},25$

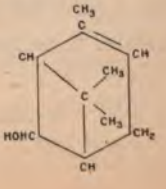
ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	5,67	5,2

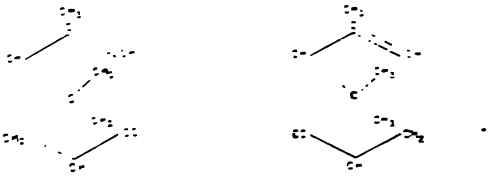
Ce corps fond à 105°, il est peu soluble dans l'éther, un peu plus dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en très beaux cristaux. En opérant de la même manière avec les chlorures des acides gras, on obtient des composés analogues bien cristallisés.

Formules de constitution des corps précédents. — Ici je serai très circonspect et je ferai *les plus extrêmes réserves*. La formule du pinène n'est même pas établie d'une manière certaine. Nous adopterons celle de M. Wagner; dans ces conditions la formule de constitution du pinénol pourrait être l'une des deux suivantes :





la formule de constitution de la pinénone serait alors



en admettant que par l'oxydation en mélange acide la structure atomique du pinène ait été conservée, et la formule de l'oxime se déduirait toute seule de celle de la cétone.

Nous donnons comme raisons de ce qui précède : la transformation en cymène du pénénol pour l'anhydride phosphorique; la liaison éthylénique de l'alcool et de ses dérivés et leur action sur la lumière polarisée. En outre, il n'y a pas transformation préalable du pinène en dipentène. En effet, en substituant à l'essence de térébenthine le limonène nous n'avons, jusqu'à présent du moins, obtenu aucun des résultats précédents. Les résultats auxquels nous sommes arrivés avec le limonène feront l'objet d'un Mémoire spécial; ils ne sont pas encore au point pour la publication

Conclusion. — Dans ce Mémoire nous avons obtenu avec l'essence de térébenthine trois composés nouveaux : le pinénol, la pinénone et la pinénonoxime et quelques-uns de leurs dérivés. Nous ajouterons que le pinénol ne peut exister préalablement dans l'essence de térébenthine; chaque fois que nous en avons employé, nous l'avons purifiée nous-même d'après les procédés ordinaires et si du pinénol avait préexisté, il ne nous eût certainement pas échappé.

SUR LES ANHYDRIDES MIXTES DE L'ACIDE FORMIQUE;

PAR M. A. BÉHAL.

Les anhydrides mixtes de l'acide formique ne sont pas connus. Gerhardt (1) a essayé de les préparer en faisant réagir les chlorures d'acide sur le formiate de sodium; mais il constata qu'en opérant avec le chlorure de benzoyle il se forme du chlorure de sodium, de l'oxyde de carbone et de l'acide benzoïque; ce qui tendrait à faire supposer que ces anhydrides n'existent pas.

J'ai été assez heureux, cependant, pour obtenir toute une série d'anhydrides mixtes de l'acide formique. Je m'occuperai tout d'abord de l'anhydride formique acétique.

Lorsqu'on mélange de l'acide formique anhydre et de l'anhydride acétique, on observe un dégagement de chaleur, indice d'une réaction. Quelle est-elle?

A priori on peut faire trois hypothèses :

1° Il s'est formé de l'anhydride formique et de l'acide acétique, comme l'exprime l'équation

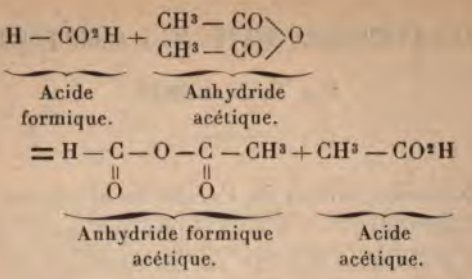
$$2\,HCO^2H + \begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>\!O = 2\,CH^3-CO^2H + \begin{matrix} H-C=O \\ \\ H-C=O \end{matrix}\!\!>\!O$$

Acide formique.	Anhydride acétique.	Acide acétique.	Anhydride formique.

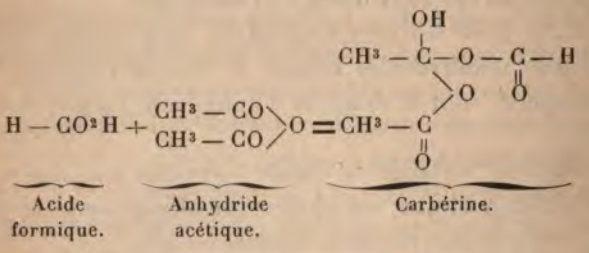
2° Il s'est formé un anhydride mixte acétique formique ;

(1) GERHARDT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVII, p. 208.

réaction exprimée par l'équation



3° Il s'est formé une combinaison moléculaire rentrant plus ou moins dans le type des carbérines, par exemple :



En réalité, c'est la seconde hypothèse qui est la vraie; il s'est, en effet, formé de l'anhydride formique acétique.

Pour l'établir, il a fallu créer des méthodes de dosage et de séparation des composés formés, et j'ai cherché d'abord à doser l'acide formique en présence de l'acide acétique. J'ai opéré, soit au moyen de l'acide sulfurique, soit au moyen de l'acide iodique; le principe de ce dernier dosage m'a été donné par M. Causse.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE EN PRÉSENCE DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud sur l'acide formique en donnant de l'oxyde de carbone. La destruc-

tion est intégrale. L'acide acétique ne fournit point de gaz dans cette réaction ; en revanche l'acide sulfurique donne naissance à un peu d'acide sulfureux dont il est facile de se débarrasser. On se sert pour ce dosage d'un ballon relié par un caoutchouc à une cloche graduée munie d'une tubulure supérieure portant un robinet. Tout le système peut être plongé dans l'eau. On introduit dans le ballon 20^{cc} d'acide sulfurique et une quantité déterminée de l'acide ou du mélange à doser contenu dans une ampoule. On verse dans l'éprouvette graduée un peu d'huile de vaseline et l'on amène la cloche au zéro. On brise alors l'ampoule et l'on retire le ballon de l'eau. On le chauffe avec une lampe à alcool jusqu'à ce que tout dégagement de gaz cesse.

On laisse refroidir le ballon, puis on le plonge de nouveau dans l'eau et, l'équilibre de température étant établi, on lit le volume gazeux.

Voici une expérience de contrôle. On a employé 0,7730 d'acide formique pur.

La température était de 16°, la pression de 762^{mm} ; on a trouvé, tous calculs faits, 375^{cc} à 0° et à 760°. La théorie demande 373^{cc}.

Ainsi pratiquée, la méthode n'est pas très exacte ; on n'a pas tenu compte de la solubilité de l'oxyde de carbone dans l'eau, du reste diminuée par la présence d'huile de vaseline dans la cloche à gaz ; quant à l'acide sulfureux formé, il est absorbé en majeure partie par l'eau de la cloche : on aurait pu remédier facilement à ces deux inconvénients, mais je n'ai pas poursuivi ces essais : la méthode qui suit, étudiée en même temps, étant plus pratique et fournissant d'excellents résultats.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE AU MOYEN DE L'ACIDE IODIQUE.

L'acide iodique réagit à chaud, en solution aqueuse

concentrée, sur l'acide formique, pour donner naissance à de l'iode, comme l'indique l'équation suivante :

$$2IO^3H + 5H.CO^2H = 5CO^2 + 6H^2O + 2I.$$

L'iode peut être titré très facilement au moyen de l'hyposulfite de sodium.

On se sert, pour faire cette opération, d'un ballon de 100^{cc} de capacité muni d'un long col rodé. On y adapte un tube de verre qui forme bouchon et qui porte un réfrigérant; ce tube est disposé à angle droit, de façon que, suivant l'inclinaison donnée au ballon, il fonctionne comme réfrigérant ascendant ou descendant.

On introduit dans le ballon un poids connu d'acide formique contenu dans une ampoule et 20^{cc} d'une solution d'acide iodique renfermant la moitié de son poids de cet acide. On dispose le ballon de façon que le réfrigérant soit en position ascendante, et l'on chauffe à l'ébullition pendant une heure. Au bout de ce temps, on arrête le feu et l'on dispose le réfrigérant pour permettre la distillation. On distille alors en recueillant les produits dans une solution d'iodure de potassium et l'on titre ensuite au moyen de l'hyposulfite. Comme on sait que 254^{gr} d'iode correspondent à 230^{gr} d'acide formique, on a toutes les données voulues pour faire le calcul.

L'iode est parfois difficile à entraîner : pour remédier à cet inconvénient, on laisse alors, en enlevant le feu, remonter la solution d'iodure jusqu'au point où il se trouve, et celle-ci le dissout. Il faut empêcher la solution de rentrer dans le ballon en replaçant le feu au moment propice. En opérant sur l'acide formique pur (environ 0^{gr},20), on trouve des chiffres qui varient entre 99 et 100 : l'acide acétique, dans ces conditions, n'est nullement attaqué par le réactif.

TITRAGE ALCALIMÉTRIQUE D'UN MÉLANGE D'ACIDE FORMIQUE ET D'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

On peut titrer directement, au moyen de la baryte, un mélange d'anhydride acétique et d'acide formique. Il suffit de laisser le mélange en contact, à froid, pendant environ dix minutes.

On a fait un mélange de 1^{gr}, 2415 d'acide formique et de 1^{gr}, 8998 d'anhydride acétique. On a opéré sur 0^{gr}, 1888 du mélange et l'on a trouvé 101 pour 100 dans une première expérience; et, en opérant sur 0^{gr}, 1139, on a trouvé dans une seconde expérience 99,90 pour 100, calculés en acidité totale.

Il faut joindre à ces dosages celui de l'anhydride mixte basé, comme nous le verrons tout à l'heure, sur sa décomposition en oxyde de carbone, sous l'influence des bases tertiaires. On s'est servi de quinoléine dans ces dosages.

La décomposition de l'anhydride mixte est représentée par l'équation

$$H-CO-O-CO-CH^3 = CO + CH^3 - CO^2H.$$

On opère dans l'appareil que nous avons décrit à propos du dosage de l'acide formique au moyen de l'acide sulfurique. On introduit dans le ballon un excès de quinoléine exempte d'eau et un poids déterminé d'anhydride mixte contenu dans une ampoule; on amène l'appareil au zéro de la graduation, le ballon et l'appareil étant contenus dans une masse d'eau à température constante.

On chauffe alors le ballon retiré de l'eau et séché extérieurement aussi longtemps qu'il se produit un dégagement gazeux, ce qui n'exige que quelques minutes.

On refroidit le ballon; on le plonge dans l'eau et,

l'équilibre de température étant rétabli, on lit l'accroissement du volume gazeux; il représente la quantité d'oxyde de carbone formé.

Ces faits étant connus, on trouve que le produit de la réaction de l'anhydride acétique sur l'acide formique est complexe. Il se forme de l'acide acétique, de l'anhydride mixte formique acétique et il reste en présence de l'acide formique et de l'anhydride acétique.

Si l'on admet que la décomposition de l'anhydride mixte en oxyde de carbone et acide acétique est complète sous l'influence de la quinoléine à chaud (1), on observe que la quantité d'anhydride mixte qui se forme croît avec la quantité d'anhydride acétique que l'on introduit dans l'acide formique, jusqu'à la teneur d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre.

Un mélange d'une molécule d'acide formique et d'une demi-molécule d'anhydride acétique montre que 33,2 pour 100 de l'acide formique ont été transformés en anhydride mixte.

Un mélange à molécules égales accuse 68,9 pour 100 d'anhydride mixte. Un mélange formé de 1 molécule d'acide formique et de 2 molécules d'anhydride acétique donne une teneur en anhydride mixte à peu près égale; il en renferme 68,5 pour 100. Avec 5 molécules d'anhydride acétique pour 1 molécule d'acide formique, on trouve 68,1.

L'équilibre atteint ne semble donc pas dépendre de la quantité d'anhydride acétique mis en présence. Il semble également indépendant de la proportion d'acide acétique. Si, en effet, on fait un mélange de 1 molécule d'anhydride

(1) La quantité d'oxyde de carbone n'est pas tout à fait indépendante de la quantité de quinoléine dans les dosages. On a toujours employé un excès de quinoléine proportionnel à la quantité d'acide formique mis en présence. On s'est assuré que l'acide formique, dans les conditions de l'expérience, ne fournissait pas d'oxyde de carbone.

acétique, 1 molécule d'acide formique et de $\frac{1}{10}$ de molécule acétique, on trouve que la teneur en anhydride mixte déterminée comme il a été dit est de 67,4 pour 100. Tous ces chiffres, 68,9-68,5-68,1-67,4 peuvent être considérés comme identiques, la précision de la méthode n'étant pas absolue.

On peut, au moyen des données que nous venons de mentionner, étudier l'action de la distillation ou d'un dissolvant sur un pareil mélange.

En effet, au moyen de l'acide iodique, on peut déterminer l'acide formique total; au moyen de la quinoléine, déterminer l'acide formique à l'état d'anhydride mixte. Le dosage alcalimétrique donnera la teneur totale en acides d'où l'on pourra retrancher le poids d'acide formique. On aura ainsi le poids de l'acide acétique existant, soit à l'état d'anhydride mixte, soit à l'état d'anhydride, soit à l'état d'acide.

Du reste, la seule partie intéressante est l'anhydride mixte, et sa décomposition en oxyde de carbone permettra de suivre la purification du produit, mais il fallait s'assurer que l'on pouvait contrôler directement tous les produits de la réaction.

Voici les résultats d'une expérience :

On mélange en refroidissant dans la glace 138^{gr} d'acide formique et 408^{gr} d'anhydride acétique et on laisse en contact un certain temps. Dès que la réaction est terminée, on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à 50° et l'on refroidit. On distille alors dans un ballon auquel est soudé un tube de Wurtz à trois boules et l'on opère dans le vide. Les récipients où l'on recueille le produit distillé sont plongés dans le chlorure de méthyle. Le liquide commence à distiller à 29° sous 18^{mm}. On en fait trois fractions : de 29° à 31°, de 31° à 32°, et enfin le résidu. La première portion accuse à la quinoléine une teneur

en anhydride mixte de 24,5-26 pour 100; la seconde fraction, 39,5-40,7 pour 100; enfin le résidu titre 23,5 pour 100.

La portion intermédiaire qui est la plus riche est traitée par l'éther de pétrole; la partie insoluble accuse une teneur de 69,4 pour 100 d'anhydride mixte.

Cette portion est de nouveau rectifiée dans le vide; la portion moyenne accuse une teneur de 80,3 pour 100. Un nouveau traitement et une nouvelle rectification ont donné un titre de 89 pour 100. On n'a pas poussé plus loin dans cette expérience.

Au point de vue pratique il est, du reste, inutile d'avoir l'anhydride mixte à l'état de pureté; en effet, la présence de l'acide acétique n'apporte aucun trouble aux réactions de l'anhydride mixte.

Propriétés de l'anhydride mixte formique-acétique. — L'anhydride formique-acétique est un liquide mobile à odeur forte qui provoque le larmoiement. Il ne cristallise pas lorsqu'on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle. Il bout à 29° sous 17^{mm} et distille en s'altérant entre 105° et 120° sous la pression ordinaire.

Il se dégage de l'oxyde de carbone; mais le produit passé à la distillation fournit encore les réactions de l'anhydride mixte que nous allons décrire :

L'anhydride mixte est décomposé à froid par l'acétate de sodium sec et par les bases tertiaires, quinoléine, pyridine, diméthylaniline, avec dégagement d'oxyde de carbone. Avec l'éthyldiphénylamine, il donne lentement à froid au contact de l'air, sans dégagement d'oxyde de carbone, naissance à une matière colorante bleue qui paraît appartenir au groupe du triphénylméthane. Elle forme, en effet, avec les acides minéraux concentrés des solutions incolores qui redeviennent bleues par addition d'une grande quantité d'eau. Elle teint la soie en un

beau bleu, mais la couleur ne résiste pas à la lumière solaire.

L'anhydride mixte réagit avec les alcools uni- et plurivalents, avec l'ammoniaque, les amines, la phénylhydrazine et l'urée. Nous allons décrire successivement ces réactions.

ACTION DE L'ANHYDRIDE MIXTE FORMIQUE-ACÉTIQUE SUR LES ALCOOLS UNIVALENTS.

Dans tous les cas on a opéré de la façon suivante : on introduit peu à peu l'acide formique exempt d'eau dans l'anhydride acétique, employé en proportion moléculaire et contenu dans un matras plongeant dans l'eau glacée. Dès que le mélange est fait, on laisse revenir à la température ordinaire et l'on chauffe ensuite jusqu'à 50°. C'est ce mélange qui servira dans toutes ces réactions. On emploie pour une molécule d'alcool une quantité du mélange représentant onze dizièmes de molécule d'anhydride mixte. On ajoute alors l'alcool par petites quantités, en évitant que la température dépasse 50°. Dès que l'addition totale est faite, on chauffe à 50° pendant un temps variable avec chaque alcool. Pour isoler l'éther formé on opère différemment suivant qu'il est ou non soluble dans l'eau. Si l'éther est insoluble dans l'eau, on traite le produit de la réaction par ce liquide; on décante, on lave avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, on sèche le produit sur le sulfate de sodium et l'on distille.

Si l'éther est soluble dans l'eau, on le traite par l'eau salée, on décante l'éther surnageant, on le lave avec une solution de carbonate de sodium et l'on distille.

On peut du reste distiller directement le produit de la réaction sans qu'il y ait de perturbation sensible.

On a préparé ainsi les formiates de méthyle, d'éthyle,

de propyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, d'isoamyle.

Ces éthers ont été tous analysés. Je ne décrirai ici que les corps nouveaux ou peu connus.

Formiate de capryle : $C^6H^{13}-\underset{\displaystyle O-COH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH^3$. — Le formiate de capryle est liquide et bout à 186°-187° sous la pression ordinaire. Il possède une odeur rappelant celle du concombre; l'analyse a donné : C pour 100 = 68,48; H pour 100 = 11,50.

La théorie exige : C pour 100 = 68,35;
» H pour 100 = 11,39.

Sa densité à 0° est de 0,8852.

Formiate d'heptyle : $C^6H^{13}-CH^2-O-COH$. — Préparé comme le formiate de capryle, il bout à 177°. Sa densité est de 0,893.

L'analyse a donné : C pour 100 = 66,66;
» H pour 100 = 11,12.

La théorie exige : C pour 100 = 66,66;
» H pour 100 = 11,11.

Ce corps a déjà été préparé par Gartenmeister (*Liebig's Ann.*, t. CCXXXIII, p. 255).

Formiate d'allyle : $CH^2=CH-CH^2-O-COH$. — Préparé comme les autres formiates, il bout vers 87°, possède une odeur éthérée agréable. Tollens donne comme point d'ébullition 82°-83° et indique une odeur de moutarde (Tollens, *Z.*, p. 518; 1866, et p. 441; 1868).

Formiate de linalyle : $C^{11}H^{18}O^2$. — L'action de l'anhydride mixte n'est pas simple; on ne peut en effet séparer par distillation fractionnée que 25 pour 100 d'un produit passant à 125°-127° sous 30^{mm}, dont la densité à 0° est de 0,9672.

Le produit donne à l'analyse les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^{11}H^{18}O^2$.	
C pour 100.....	72,35	C pour 100.....	72,52
H »	9,96	H »	9,88

Ce produit saponifié a fourni un liquide d'odeur agréable, passant à la distillation à 223°-224°. C'est un mélange de linalol et de géraniol. On a pu extraire de ce mélange, au moyen de chlorure de calcium, un peu de géraniol. La combinaison chlorocalcique, lavée au benzène puis séchée, a été décomposée par l'eau. Le liquide surnageant possédait les propriétés du géraniol et donnait par oxydation à froid au moyen du mélange chromique du citral.

En résumé, l'anhydride mixte formique acétique a donné du formiate de linalyle en même temps qu'une certaine quantité de linalol se transformait en géraniol qui à son tour fournissait du formiate de géranyle.

Éthers cycliques.

Formiate de benzyle : $C^6H^5 - CH^2 - O - COH$. — Le formiate de benzyle possède une odeur agréable de fruits; il bout à 202°-203° sous 747^{mm}. Sa densité à 23° est de 1,081.

L'analyse a donné : C pour 100 = 70,55;
» H pour 100 = 6,29.

La théorie demande : C pour 100 = 70,58;
» H pour 100 = 6,30.

Formiate de bornyle droit : $C^{11}H^{18}O^2$. — Le formiate de bornyle droit est liquide, il bout à 106°-108° sous 21^{mm}. Sa densité à 0° est de 1,027; elle est de 1,009 à 22°.

$\alpha_D = +48°,45'$.

L'analyse a donné : C pour 100 = 72,55 ;
» H pour 100 = 10,24.

La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ exige : C pour 100 = 72,52 ;
» » H pour 100 = 9,88.

Ce corps, déjà préparé par Bertram et Walbaum, est indiqué comme bouillant à 98°-99° sous 15^{mm}, et avait à 15° une densité égale à 1,017 [*J. f. prakt.* (2), t. XLIX, p. 7].

Formiate de bornyle gauche : $C^{11}H^{18}O^2$. — Le formiate de bornyle gauche est liquide; il bout à 106°-108° sous 21^{mm}. Sa densité à 0° est de 1,026; elle est de 1,009 à 22°. $\alpha_D = -48°, 56'$.

L'analyse a donné : C pour 100 = 72,46 ;
» H pour 100 = 10,00.

La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ exige : C pour 100 = 72,52 ;
» » H pour 100 = 9,88.

Le formiate de bornyle gauche a été étudié par M. Tschugaeff (*D. chem. G.*, t. XXXI, p. 1775), qui lui assigne le point d'ébullition de 97° sous 15^{mm}, la densité 1,0058 à $\frac{20°}{4°}$ et le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -40°46'$.

Formiate de terpinyle : $C^{11}H^{18}O^2$. — On a opéré avec le terpinol fusible à 35°. Le formiate de terpinyle obtenu à partir de ce corps bout à 127°-128° sous 30^{mm}; sa densité à 0° est de 0,9945.

L'analyse a donné : C pour 100 = 71,85 ;
» H pour 100 = 10,26.

La théorie pour $C^{11}H^{18}O^2$ demande : C pour 100 = 72,52 ;
» » H pour 100 = 9,88.

L'indice de saponification calculé en acide sulfurique pour 100 parties de formiate est de 26,63. On a trouvé 26,03.

Le produit de la saponification étendu d'eau laisse déposer des cristaux qui recueillis et séchés fondent à 35°. Le terpinol ne s'est donc pas altéré dans cette réaction.

M. Lafont (*Bl.*, t. XLIX, p. 323), a obtenu, par l'action directe de l'acide formique, sur l'essence de térébenthine française, un formiate de terpinyle dont le point d'ébullition est de 135°-138° sous 40^{mm}, la densité à 0° de 0,9986, et le pouvoir rotatoire $\alpha_D = -80°$.

Formiate de menthyle : $C^{11}H^{20}O^2$. — Le formiate de menthyle bout sans altération à 219° sous la pression ordinaire. La densité à 0° est de 0,9499; elle est de 0,9396 à 15°; son pouvoir rotatoire α_D est égal à −80°,17.

L'analyse a donné : C pour 100 = 71,59;
» H pour 100 = 11,37.

La théorie demande pour $C^{11}H^{20}O^2$: C pour 100 = 71,73;
» H pour 100 = 10,86.

L'indice de saponification calculé théoriquement en acide sulfurique est de 26,63; on a trouvé 25,77.

Formiate de cinnamyle : C^6H^5-CH=CH-CH^2-O-COH. — Le formiate de cinnamyle bout à 138°-139° sous 23^{mm}. Sa densité à 0° est de 1,086.

L'analyse a donné : trouvé, C pour 100 = 74,26;
» » H pour 100 = 6,35.

La théorie demande C pour 100 = 74,07;
» H pour 100 = 6,17.

Formiate de caryophyllényle : $C^{16}H^{26}O^2$. — Le formiate de caryophyllényle bout à 165°-167° sous 20^{mm}. Sa densité à 0° est de 1,0266.

L'analyse a donné : C pour 100 = 76,99;
» H pour 100 = 10,75.

La théorie demande C pour 100 = 76,80;
» H pour 100 = 10,40.

Formiate de santalyle : $C^{16}H^{26}O^2$. — Le formiate de santalyle bout à 175°-178° sous 27^{mm}.

Sa densité à 0° est de 1,0180.

L'analyse a donné : C pour 100 = 76,30;
» H pour 100 = 9,82.

La théorie demande : C pour 100 = 76,80;
» H pour 100 = 10,40.

Éthers formiques des glycols.

Les éthers monoformiques des glycols (monoformines) se préparent en faisant réagir une molécule d'anhydride mixte sur une molécule de glycol. On dilue le produit de la réaction avec de l'eau et l'on décante, si l'huile est insoluble dans l'eau. On la lave avec une solution aqueuse de bicarbonate alcalin, on sèche sur le sulfate de sodium et enfin l'on rectifie dans le vide. Si le produit est soluble dans l'eau, on neutralise la solution après dilution par un bicarbonate alcalin, on épuise à l'éther et l'on opère comme il vient d'être dit.

Les éthers diformiques (diformines) se préparent de même en utilisant un excès d'anhydride mixte.

Les éthers monoformiques sont très difficiles à obtenir à l'état de pureté, leur point d'ébullition, souvent voisin de celui du glycol, ne permet pas de faire une bonne séparation par distillation fractionnée et je n'ai pu avoir de résultat net avec le glycol ordinaire. Les éthers diformiques ne sont guère plus faciles à préparer; il se forme toujours un peu des éthers acétiques correspondants, et il est très difficile de s'en débarrasser.

Diformine du glycol : $H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH^2-CH^2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$. —

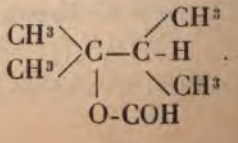
La diformine du glycol bout à 88°-89° sous 25^{mm}.

Sa densité à 0° est de 1,193.

L'analyse a donné : C pour 100 = 41,97;
» H pour 100 = 5,70.

La théorie demande : C pour 100 = 41,52;
» H pour 100 = 5,08.

Monoformine de la pinacone :



. —

La dissolution de la pinacone anhydre dans l'anhydride acétoformique est rapide et l'on observe d'abord un refroidissement, puis la température s'élève. Dès que la réaction est terminée, on chauffe quelque temps à 50°. On sépare la majeure partie de l'acide acétique par distillation dans le vide et l'on opère comme il a été dit plus haut.

La monoformine bout vers 90° sous 20^{mm}.

L'analyse a donné : C pour 100 = 57,87;
» H pour 100 = 9,84.

La théorie demande : C pour 100 = 57,50;
» H pour 100 = 9,66.

Diformine du phénylglycol : $C^6H^5 - \underset{\underset{OCOH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OCOH}{|}}{CH^2}$. —

La diformine du phénylglycol est un liquide oléagineux, d'odeur agréable. Elle bout à 164°-165° sous 25^{mm}, sa densité à 0° est de 1,2091.

L'analyse a donné : C pour 100 = 61,90;
» H pour 100 = 5,69.

La théorie pour $C^{10}H^{10}O^4$ demande C pour 100 = 61,85;
» H pour 100 = 5,15.

L'indice de saponification calculé pour 100^{gr} en acide sulfurique est de 50,51. On a trouvé : 50,17.

Diformine de la terpine : $C^{12}H^{20}O^4$. — La diformine de la terpine est un liquide légèrement visqueux possédant une odeur d'orange. Elle bout à 176°-177° sous 40^{mm}.

Sa densité à 27° est de 1,067.

L'analyse a donné : C pour 100 = 63,45;
» H pour 100 = 9,17.

La théorie demande : C pour 100 = 63,15;
» H pour 100 = 8,59.

Par saponification, elle régénère la terpine.

Formines de la glycérine.

L'anhydride mixte réagit facilement sur la glycérine en donnant la monoformine que je n'ai pas réussi à obtenir

à l'état de pureté; on n'a pas pu davantage préparer la diformine et la triformine, en employant un excès d'anhydride mixte.

Cela tient à ce qu'il se fixe simultanément sur la monoformine un reste formique et acétique. Cette réaction est parallèle à celle que fournit le chlorure d'acétyle qui donne une chlorhydrine diacétine.

(Truchot, *Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 447; 1866.)

Acétodiformine de la glycérine : $C^7H^{10}O^6$. — Ce corps bout à 157° sous 27^{mm}.

Sa densité à 0° est de 1,249.

L'analyse a donné : C pour 100 = 45,10,
» H pour 100 = 5,59.

La théorie demande : C pour 100 = 44,21,
» H pour 100 = 5,26.

On a déterminé la quantité d'acide entré en combinaison en saponifiant $0^{gr},7586$ par une quantité déterminée de potasse dissoute dans l'alcool.

Le titrage acidimétrique donne un titre en acide sulfurique de 75,67 pour 100.

La théorie demande 77,3 pour 100 : c'est donc bien de l'acétodiformine à peu près pure.

Action sur les phénols.

L'action sur les phénols est nulle à froid; à chaud, on obtient, non des éthers formiques, mais des éthers acétiques. La réaction a été essayée avec le phénol ordinaire, le naphtol β et le gayacol. L'acétate de phényle et de naphtyle β possèdent les caractères de ces corps qui ont déjà été décrits.

L'acétate de gayacyle : $C^6H^4\begin{cases}O\text{-}CO\text{-}CH^3 & (1)\\ O\text{-}CH^3 & (2)\end{cases}$. — Déjà préparé par Tiemann et Koppe (*D. chem. G.*,

t. XIV, p. 2020), possède une odeur agréable. Il bout à 143° sous 50^{mm}; sa densité à 0° est de 1,156. Il ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

Action sur l'ammoniaque et les amines simples et complexes.

L'ammoniaque, les amines acycliques et cycliques, la phénylhydrazine et l'urée réagissent sur l'anhydride mixte pour donner les amides de l'acide formique.

Action de l'ammoniaque. — On dissout 30^{gr} d'anhydride mixte dans 500^{gr} d'éther absolu et l'on plonge le ballon dans l'eau glacée. On y fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec jusqu'à neutralisation complète. L'éther décanté est distillé. Le résidu très peu abondant bout à 107° sous 17^{mm}. Refroidi dans le chlorure de méthyle, il cristallise en longues aiguilles et fond à + 3° : c'est de la formiamide. En effet, la formiamide du commerce rectifiée dans le vide, refroidie à 0° et amorcée avec les cristaux obtenus dans l'opération que nous venons de décrire fournit de longues aiguilles fusibles à + 3°.

C'est là le meilleur caractère pour s'assurer de sa pureté.

Elle est très peu soluble dans l'éther et le benzène.

Action de l'aniline. — On dissout de l'anhydride mixte dans le benzène et l'on y ajoute un léger excès d'aniline. Le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique. Le benzène est séché sur le chlorure de calcium; distillé en partie, il laisse déposer de la formanilide fusible à 47°, caractère trouvé pour ce même corps par Gerhardt, qui l'obtint dans la distillation de l'oxalate d'aniline.

Si l'on opère sans dissolvant, on observe que les cristaux isolés se colorent en rose au contact de l'air; il s'est probablement formé un peu de leucobase de la pararosa-

niline qui, par oxydation, fournit de la pararosaniline dont les sels sont colorés.

Action de la monométhylaniline (méthylformanilide : $C^6H^5-Az\begin{cases}CH^3\\C-H\\\|\\O\end{cases}$*).* — On ajoute en refroidissant de la monométhylaniline à un léger excès d'anhydride mixte. Le produit de la réaction est lavé à l'eau dans laquelle il est peu soluble, puis il est rectifié dans le vide.

Il bout à 142° sous 20^{mm}.

Sa densité à 0° est de 1,107.

Il cristallise par refroidissement et fond à + 8°. Il est très soluble dans l'alcool.

L'analyse a donné : C pour 100 = 71,11 ;
» H pour 100 = 6,61.

La théorie demande : C pour 100 = 70,81 ;
» H pour 100 = 6,72.

Ce corps a été découvert par Pinner (*D. chem. G.*, t. XVI, p. 1652), qui l'obtint par l'action de l'éther formimidé sur la méthylaniline. Il le décrit comme une huile bouillant à 243°-244°. MM. Norton et Livermore (*D. chem. G.*, t. XX, p. 2273) l'ont préparé à partir de la méthylaniline et de l'acide oxalique, et le considèrent comme un corps liquide bouillant à 249°-251° et fondant à + 12°,5. MM. Pictet et Crépieux (*D. chem. G.*, t. XXI, p. 1108) en ont réalisé la préparation en faisant agir l'iodure de méthyle sur la formanilide en présence de potasse; ils donnent comme point d'ébullition 253° sous 716^{mm}, comme densité à 18°, 1,097, et n'ont pas réussi à le faire cristalliser. Enfin, MM. Hirst et Cohen l'ont préparé en faisant réagir l'acide acétique sur un mélange de formiamide et de méthylaniline; ils donnent comme point d'ébullition 240°-243°.

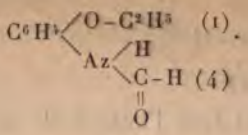
Action de l'orthoaminophénol (orthoformamidophé-

nol : $C^6H^4\begin{cases}OH\\ Az\begin{cases}H\\ C-H\\ \quad\|\\ \quad O\end{cases}\end{cases}$). — On introduit, peu à peu, l'orthoaminophénol dans l'anhydride mixte. Le mélange s'échauffe fortement et se colore : on refroidit. Dès que l'addition est terminée, on chauffe et l'on filtre à chaud pour séparer un léger précipité. Le liquide filtré est étendu d'eau. Du jour au lendemain, il se fait un dépôt abondant. On le recueille et on le lave à l'eau. On fait cristalliser le produit dans un mélange de benzène et d'alcool. Cet amide est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement. Il fond à 125°. Il est très peu soluble dans le benzène, même à chaud ; il est très soluble dans l'alcool. Il répond à la formule : $C^6H^4\begin{cases}OH\\ Az\begin{cases}H\\ C-H\\ \quad\|\\ \quad O\end{cases}\end{cases}$ (1) (2). C'est l'orthoformamidophénol.

L'analyse a donné : C pour 100 = 61,31 ;
» H pour 100 = 5,10.
La théorie demande : C pour 100 = 61,64 ;
» H pour 100 = 5,30.

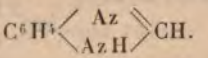
Action de la paraéthoxyaniline (*paraéthoxyformanilide :* $C^2H^5-O-C^6H^4-AzH-\underset{\underset{O}{\|}}{C-H}$) — On opère comme avec l'orthoaminophénol. L'action de l'eau précipite du produit de la réaction une huile qui se solidifie rapidement. Les cristaux sont purifiés par cristallisation, en les dissolvant dans l'eau bouillante et en filtrant sur un filtre mouillé; ils fondent à 68°,5. Ce corps est soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Il répond à la formule



L'analyse a donné : C pour 100 = 65,83 ;
» H pour 100 = 6,80.
La théorie demande : C pour 100 = 65,45 ;
» H pour 100 = 6,66.

Action de l'orthophénylène diamine (méthénylphénylamidine). — J'avais pensé pouvoir obtenir successivement le monamide et le diamide formique de cette base. En réalité je n'ai obtenu ni l'un ni l'autre de ces produits, mais l'amidine qui dérive du monamide : la méthénylphénylamidine



Ce corps découvert par Wundt (*D. Chem.*, t. XI, p. 826) cristallise bien dans l'alcool et fond à 167°.

Action de la phénylhydrazine. — On dissout l'anhydride mixte dans l'éther absolu et l'on y ajoute, goutte à goutte, une molécule de phénylhydrazine, en refroidissant au moyen d'eau glacée le vase où se fait la réaction. Dès que la réaction est terminée, on lave au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de sodium et l'on sèche l'éther sur le sulfate de sodium. Puis on en distille la majeure partie. L'éther abandonne par refroidissement des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 145° ; c'est de la formylphénylhydrazine. On peut isoler de l'éther-mère un peu d'acétylphénylhydrazine dont la formation peut être due à la présence d'un peu d'anhydride acétique dans le mélange, ou simplement à l'action de l'acide acétique sur la phénylhydrazine. J'ai, en effet,

montré dans une Note antérieure que cet acide réagit à froid en solution éthérée sur la phénylhydrazine pour donner l'hydrazide correspondant fusible à 129°.

MM. Freer et Schermann (*Am. chem. Journal*, t. XVIII, p. 562) ont déjà constaté que l'acide formique réagit directement à froid sur la phénylhydrazine en l'absence de dissolvant pour donner l'hydrazide correspondant.

Action de l'urée (formylurée). — L'anhydride mixte formique acétique réagit à froid sur l'urée pour donner la monoformylurée. Quelles que soient les proportions d'anhydride mixte mises en présence, la réaction ne va pas plus loin.

La monoformylurée cristallisée dans l'alcool fond à 159°, comme l'ont trouvé MM. Geuther, Marsch et Scheitz (*Zeits. für Chemie*, p. 30; 1868).

Autres anhydrides mixtes de l'acide formique.

Les anhydrides propionique, butyrique et isovalérique, réagissent sur l'acide formique en dégageant de la chaleur, mais d'autant moins que leur poids moléculaire est plus élevé. Les anhydrides mixtes ainsi formés n'ont pas été isolés à l'état de pureté, mais leur existence n'est pas douteuse, car ils conservent les réactions fondamentales de l'anhydride mixte formique acétique. Ils se décomposent, en effet, comme lui en oxyde de carbone et acide gras sous l'influence des bases tertiaires, donnent des éthers formiques, à froid, avec les alcools et des amides formiques avec les composés basiques.

Le mélange qui les renferme est soluble dans l'éther de pétrole et n'est pas distillable sans décomposition.

Cependant le produit de l'action de l'anhydride propionique sur l'acide formique, soumis à la distillation dans

le vide, laisse passer un liquide qui possède les réactions de l'anhydride mixte propionique formique; mais il n'est pas pur et renferme de grandes quantités d'acide formique qui cristallise lorsqu'on le refroidit dans le chlorure de méthyle.

On a fait réagir tous ces anhydrides sur l'alcool caprylique, que l'on a choisi à dessein à cause de son poids moléculaire élevé. Dans tous les cas on a obtenu du formiate de capryle; de même, l'aniline a fourni dans tous les cas de la formanilide.

Pour généraliser la réaction, j'ai essayé de préparer l'anhydride mixte acéto-benzoïque, mais les résultats n'ont pas répondu à mon attente. L'anhydride benzoïque finement pulvérisé se dissout dans l'acide formique et l'on constate un abaissement de température; puis, peu à peu, le mélange s'échauffe, il y a réaction, mais en même temps il y a dégagement d'oxyde de carbone, l'anhydride mixte produit transitoirement étant détruit.

En résumé, les réactions des anhydrides mixtes de l'acide formique sont de tous points comparables à celles des autres anhydrides mixtes. C'est le reste formique qui constitue la partie active de la molécule, donnant avec les alcools et les bases, des éthers et des amides formiques. Ces anhydrides sont caractérisés par leur décomposition à froid en oxyde carbone sous l'influence des bases tertiaires et de l'acétate de sodium sec.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY. ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS.

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DE DEUX BORURES DE SILICIUM SiB^3 ET SiB^6;

PAR MM. HENRI MOISSAN ET ALFRED STOCK.

Schutzenberger a fait connaître un siliciure de carbone de formule SiC à l'état amorphe (1). Le même composé, préparé en cristaux par M. Acheson, a été le point de départ de l'industrie du carborundum. L'un de nous a démontré que le borure de carbone CB^6, dont la composition avait été établie par Joly (2), peut se préparer en grande quantité au four électrique (3). Ces deux composés : siliciure de carbone et borure de carbone, ont des propriétés similaires qui les rapprochent l'un de l'autre : leur aspect particulier, leur résistance aux réactifs, et enfin leur dureté. Le siliciure de carbone raye le rubis mais ne raye pas le diamant, tandis que le borure de carbone peut tailler des facettes sur un diamant de peu de dureté. Les analogies si nombreuses que présentent les composés du carbone et du silicium permettaient de prévoir l'existence de composés semblables entre le bore et le silicium.

Nous avons essayé, tout d'abord, de préparer ces nouveaux borures par union directe des éléments. Mais la combinaison du bore et du silicium ne s'effectue qu'à une température très élevée, et nos premiers essais tentés au four électrique ont été infructueux. Dans ces conditions, la matière même des vases intervient avec facilité et complique l'expérience. Si l'on emploie un creuset de charbon, il se produit tout d'abord du borure de carbone et du siliciure de carbone. Enfin, il ne faut pas oublier qu'à cette

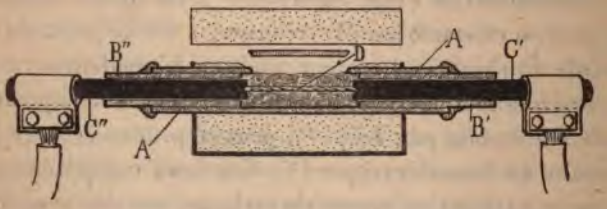
(1) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1089.
(2) *Ibid.*, t. XCVII, p. 456.
(3) MOISSAN, *Ibid.*, t. CXVIII, p. 556.

température élevée l'oxyde de carbone, l'acide carbonique et l'azote réagissent avec facilité sur le bore et sur le silicium.

Nous avons dû alors employer un dispositif particulier que nous décrirons en quelques lignes.

Nous avons pris un tube de terre réfractaire (*voir* la *fig.* 1) de 20^{cm} de longueur et de 4^{cm},5 de diamètre, dont

Fig. 1.



les extrémités étaient fermées par deux manchons de même substance B′ et B″. Ces derniers donnaient passage à deux électrodes en charbon C′ et C″ de 3^{cm} de diamètre. La distance entre les deux électrodes était environ de 12^{cm}, et notre tube de terre réfractaire portait une ouverture latérale qui permettait d'emplir l'appareil avec un mélange bien desséché de cinq parties de silicium cristallisé et d'une partie de bore pur. Nous employions 120^{gr} de ce mélange. Le silicium avait été obtenu au moyen du procédé de M. Vigouroux (1), et le bore avait été préparé par la méthode décrite par l'un de nous (2).

Pour assurer le passage du courant au début de l'expérience, les deux charbons étaient réunis par quelques minces fils de cuivre D (3). L'ouverture latérale de notre tube cylindrique en terre réfractaire était fermée par un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7 série, t. XII, p. 153.

(2) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 394.

(3) Ce cuivre, qui se trouve plus tard dans le silicium fondu, n'a pas d'influence sur la pureté du borure de silicium préparé. On ne connaît pas de combinaison du bore avec le cuivre, et le siliciure de cuivre qui *se produit* est facilement décomposé par l'acide nitrique étendu.

couvercle de terre, puis recouverte, ainsi que les manchons des extrémités, d'une petite couche de terre réfractaire. Enfin, tout l'appareil, disposé dans une boîte de tôle, était entouré de sable sec.

Nous avons utilisé un courant alternatif de 45 volts que nous pouvions régler à volonté grâce à une résistance métallique. Dans nos expériences, la durée de la chauffe était de cinquante à soixante secondes, et l'intensité du courant atteignait au maximum 600 ampères. Comme il est important d'éviter la formation d'un arc à l'intérieur de l'appareil, on avait soin d'avancer lentement les électrodes dès que le volume du mélange diminuait par suite de la fusion.

En réalité, nous formions nos borures de silicium dans un bain de silicium en fusion en nous servant de ce dernier comme conducteur du courant.

Après refroidissement, si la durée de la chauffe a été suffisante, on trouve dans l'appareil un culot de forme allongée, parfaitement fondu, très riche en silicium, et qui recouvre tout le fond du tube réfractaire. La surface de ce dernier est aussi attaquée; mais comme la durée de la chauffe est très courte, cette attaque est tout à fait superficielle. Elle n'a aucune action sur le résultat final. La surface du culot est nettoyée et l'on sépare les extrémités qui touchaient aux électrodes et qui sont souillées par du siliciure de carbone. La masse fondue est ensuite concassée en petits fragments qui présentent l'aspect du silicium fondu et qui souvent renferment des géodes tapissées de petits cristaux très brillants.

Cette substance est traitée par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique qui possède la propriété bien connue de dissoudre le silicium. Il faut avoir soin de refroidir le mélange des acides pendant cette attaque, qui ne doit se faire que sur de petites quantités de matière. Si on laissait, en effet, la température s'élever les borures produits entreraient en dissolution. Malgré cet inconvé-

nient, nous avons toujours préféré employer le mélange des acides plutôt qu'une solution potassique, qui dissoudrait bien le silicium sans réagir sur le borure, mais dont l'attaque est très lente. De plus, dans ces conditions, il resterait une grande quantité de silicium fondu renfermant une forte proportion de bore, qui est inattaquable par la potasse et dont on ne peut effectuer la décomposition que par le mélange des acides fluorhydrique et azotique.

Dès que le dégagement des vapeurs rutilantes est terminé, on sépare par décantation le résidu inattaqué, on lave à l'eau et l'on sèche. On obtient ainsi des cristaux noirâtres souillés d'une quantité plus ou moins grande d'impuretés. Après avoir séparé les cristaux à l'aide d'un tamis, on soumet ces derniers à une purification par la potasse fondue au creuset d'argent. Nous employons de la potasse ordinaire, non déshydratée, et il est important que la température ne s'élève pas beaucoup au-dessus du point de fusion de l'alcali. En ayant soin d'agiter au moyen d'une spatule, une demi-heure de chauffe suffit le plus souvent pour dissoudre tout ce qui est amorphe. S'il reste un résidu, ce que l'on voit facilement sous le microscope, il faut répéter le traitement par la potasse. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau, à l'acide azotique étendu, à l'eau bouillante, puis, enfin, séchés à 130°.

Le rendement en cristaux purs ne correspond qu'à la moitié environ du bore employé. Le reste du bore se trouvait dissous dans le silicium sous forme d'une combinaison non cristallisée qui résiste, comme nous l'avons dit plus haut, à la potasse en solution, mais qui est détruite par le mélange des acides azotique et fluorhydrique. Les cristaux sont noirs et doués d'un grand éclat; ils paraissent, à l'œil nu et même au microscope, être d'une parfaite homogénéité. Ils renferment cependant deux combinaisons différentes de bore et de silicium, ainsi que nous avons pu *nous en* assurer par une longue série d'analyses.

Il nous a été tout à fait impossible de faire aucune séparation par la méthode des densités; mais en utilisant l'action de différents réactifs nous avons pu, dans ce mélange, détruire l'un ou l'autre des deux borures. C'est ainsi qu'en traitant le mélange brut des deux composés par un grand excès d'acide nitrique concentré à l'ébullition il ne reste qu'un seul borure dont la formule SiB^3 devient constante. Il est avantageux, pour isoler ce borure SiB^3, d'interrompre l'attaque par l'acide azotique après quelques heures pour détruire, à l'aide d'une solution chaude de potasse, la silice formée qui enveloppe les cristaux et ralentit la réaction. On recommence ensuite le traitement par l'acide jusqu'à ce que la composition chimique du résidu reste constante.

Au contraire, en fondant le mélange avec de la potasse bien déshydratée et à une température élevée, on détruit ce premier composé et l'on obtient un autre borure de formule SiB^6. Ce dernier corps se trouve en quantité plus grande que le précédent (80 à 90 pour 100). Le temps nécessaire à l'isolement du borure SiB^6 dépend naturellement de la grosseur des cristaux et de la proportion des deux corps dans le mélange; le plus souvent, deux heures de fusion sont suffisantes.

Propriétés. — Ces deux nouveaux borures de silicium appartiennent à cette série de corps dont nous parlions précédemment et dont le siliciure et le borure de carbone étaient jusqu'ici les seuls représentants.

Ainsi que ces deux composés ils sont d'une très grande dureté; ils rayent avec facilité le cristal de roche et même le rubis le plus dur. Nous pensons que ces composés sont moins durs que le borure de carbone, car ils n'ont pas donné de stries sur la surface bien polie d'un diamant. Nous devons faire remarquer cependant que nous n'avons pas essayé de tailler un diamant avec cette poudre au moyen d'une meule d'acier.

Le borure de formule SiB^3 a une densité de 2,52. Il se

présente le plus souvent sous forme de lamelles rhombiques, de couleur noire, qui, lorsqu'elles sont très minces, deviennent transparentes, et prennent une teinte qui varie du jaune au brun.

Au contraire, le borure de silicium de formule SiB^6 se présente toujours en cristaux épais, opaques, et avec des faces assez irrégulières. Sa densité est de 2,47.

Ces deux composés conduisent l'électricité.

Les deux borures légèrement chauffés sont attaqués par le fluor avec un grand dégagement de chaleur et de lumière. Le chlore réagit au rouge avec incandescence, et le brome ne les attaque que lentement à la température de ramollissement du verre. A cette même température, l'iode est sans action.

Chauffés à l'air, ou même dans l'oxygène, ils ne s'oxydent que difficilement, grâce à la couche de silice et d'acide borique qui se forme à leur surface et qui les protège contre une altération plus profonde. L'azote ne réagit pas sur ces borures à la température de 1000°.

Ces nouveaux composés sont inattaquables par les acides halogènes et très lentement décomposables par l'acide sulfurique concentré et bouillant. Ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, l'acide nitrique concentré attaque assez rapidement le borure SiB^6, et beaucoup plus lentement le borure $Si\,B^3$.

La potasse anhydre fondue attaque énergiquement le borure SiB^3. La réaction peut même se produire avec incandescence. Au contraire, dans les mêmes conditions, le borure SiB^6 ne se décompose que lentement et à une température beaucoup plus élevée. L'azotate de potassium fondu ne les attaque ni l'un ni l'autre, mais les carbonates alcalins en fusion ou un mélange de carbonate et d'azotate les décomposent au rouge avec vivacité.

Analyse. — Nos deux borures de silicium se combinent au platine à la température du rouge avec la plus grande facilité et donnent des alliages très fusibles. Nous devions

donc éviter dans l'analyse toutes les opérations où il aurait fallu les chauffer dans des vases de platine. Nous les décomposons par la potasse au creuset d'argent. La partie non détruite qui restait après ces attaques était filtrée dans un creuset de Gooch, pesée à nouveau et employée pour une analyse ultérieure. Ce n'est que lorsque deux ou trois analyses successives obtenues dans ces conditions étaient concordantes que nous regardions le borure employé comme une espèce définie.

La solution filtrée était divisée en deux parties, dont l'une servait au dosage de la silice (1) et dont l'autre donnait la teneur en acide borique. Ce dernier dosage était effectué par un titrage au moyen de soude en présence de mannite (2). Le borure de formule SiB^6 renfermait une petite quantité de fer, vraisemblablement à l'état de siliciure.

Nous avons obtenu, pour des échantillons provenant de préparations différentes, les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour SiB^3.
Bore.....	54,38	53,10	54,43	53,75
Silicium.....	45,86	46,44	46,01	46,25

	1.	2.	3.	4.	Théorie pour SiB^6.
Bore.....	69,07	69,36	69,09	"	69,91
Silicium.....	29,89	30,10	29,45	"	30,09
Fer.....	"	"	"	0,99	"

Conclusions. — En résumé, le bore et le silicium se combinent directement à haute température en produisant deux borures bien cristallisés de formule SiB^3 et SiB^6.

(1) Nous nous étions assurés par quelques expériences préliminaires que la présence de l'acide borique ne gênait pas le dosage de la silice que nous effectuions d'après la méthode ordinaire, c'est-à-dire en acidulant par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec et chauffant à 130° pour l'insolubilisation complète de la silice.

(2) *Voir* JONES, *Amer. Journ. of Science*, t. VII, p. 147, et STOCK, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 516.

quadruples étant extrêmement rares si la distance moyenne des petits corps est assez grande.

Un changement complet et logique dans la manière de conduire les approximations va nous faire retrouver les équations de forme linéaire, quelle que soit la loi d'action.

Dans les équations ainsi obtenues, les coefficients de viscosité, de diffusion, de conductibilité ne seront pas explicités comme dans celles de Maxwell; mais nous obtiendrons la forme des équations qui les relient les uns aux autres, et leur degré d'homogénéité en fonction de la température, et c'est la comparaison des résultats d'expériences avec ces relations qui permettra de rechercher la loi d'action véritable de ces petits corps mobiles, des molécules, au lieu de prétendre l'inventer de toutes pièces.

I. — Formation de l'équation fondamentale.

3. Soient m la masse d'une molécule, ρ la densité du gaz dans la région étudiée; le nombre de molécules par unité de volume dans cette région est $\rho : m$. Je représente par ρU, ρV, ρW la quantité de mouvement, rapportée à l'unité de volume, des molécules qui à l'époque t se trouvent dans cette région.

J'appelle cette vitesse U, V, W, la *vitesse d'ensemble* du gaz. L'équation de conservation de la matière ne fait intervenir que ces vitesses d'ensemble et est toujours, quelles que soient les vitesses individuelles (ou moléculaires)

$$(1)' \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial . \rho U}{\partial x} + \frac{\partial . \rho V}{\partial y} + \frac{\partial . \rho W}{\partial z} = 0.$$

Il s'agit de chercher quel est le nombre

$$\frac{\rho}{m} \mathbf{F}(\mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W})\, d\mathfrak{U}\, d\mathfrak{V}\, d\mathfrak{W}$$

des molécules dont la vitesse totale est comprise entre

$\mathfrak{U} + U$, $\mathfrak{V} + V$, $\mathfrak{W} + W$, et ces quantités augmentées de $d\mathfrak{U}$, $d\mathfrak{V}$, $d\mathfrak{W}$.

$\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ représente la vitesse de la molécule par rapport à des axes mobiles avec le centre de gravité de toutes les molécules de la région; c'est ce que j'appellerai sa *vitesse moléculaire*. Par cette définition, les valeurs moyennes des vitesses moléculaires $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, pour l'ensemble des molécules de la région étudiée, sont nulles :

$$\rho\overline{\mathfrak{U}} = 0, \qquad \rho\overline{\mathfrak{V}} = 0, \qquad \rho\overline{\mathfrak{W}} = 0.$$

La loi connue de Maxwell et Boltzmann pour le cas de l'équilibre est

$$\mathbf{F}(\mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}) = \varphi = \left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{-h(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}$$

qui satisfait à la condition nécessaire que l'intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ de $\mathbf{F}$ est égale à 1.

4. Lorsqu'il n'y a ni équilibre, ni translation d'ensemble constante et uniforme, la loi de distribution des vitesses est nécessairement différente; formons donc l'équation qui la définit. Considérons pour cela un petit parallélépipède de côtés $2a$, $2b$, $2c$, dont le centre est situé en x, y, z à l'époque t, et qui est entraîné d'une vitesse uniforme et invariable u_0, v_0, w_0, choisie d'abord arbitrairement.

Les molécules de ce parallélépipède, qui ont des vitesses absolues comprises entre u, v, w, $u + du$, $v + dv$, $w + dw$, possèdent aux époques t et $t + dt$ des vitesses moléculaires différentes,

Époque t.	Époque $t + dt$.
$\mathfrak{U} = u - U,$	$\mathfrak{U} - \frac{dU}{dt}dt = u - U - \frac{dU}{dt}dt,$
$\mathfrak{V} = v - V,$	$\mathfrak{V} - \frac{dV}{dt}dt = v - V - \frac{dV}{dt}dt,$
$\mathfrak{W} = w - W,$	.....

en raison du changement de la vitesse d'ensemble U, V, W.

Le nombre de ces molécules, de vitesses absolues u, v, w, qui était, dans le parallélépipède étudié à l'époque t,

$$8abc\frac{\rho}{m}\mathbf{F}(\mathcal{U}, \mathcal{V}, \mathcal{W}, x, y, z, u_0, v_0, w_0, t),$$

a donc augmenté de

$$(1)\quad \frac{8abc}{m}dt\left\{\frac{d\rho}{dt}\mathbf{F}+\rho\frac{d\mathbf{F}}{dt}-\rho\left(\frac{d\mathrm{U}}{dt}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathcal{U}}+\frac{d\mathrm{V}}{dt}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathcal{V}}+\frac{d\mathrm{W}}{dt}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathcal{W}}\right)\right\},$$

x, y, z sont les coordonnées variables du centre du parallélépipède mobile, dans lequel nous étudions la distribution des vitesses.

5. J'ai écrit en évidence dans $\mathbf{F}$ la vitesse de translation d'ensemble u_0, v_0, w_0, car il est évident que la forme de la fonction $\mathbf{F}$ pour un groupe de molécules dépend (pour une même loi de mouvement) des molécules entre lesquelles nous faisons la comparaison aux époques t et $t+dt$.

La forme la plus simple et la plus facile à interpréter se rapportera évidemment au cas où, dans l'aérodynamique ordinaire, le parallélépipède aurait la même vitesse que la masse gazeuse elle-même; c'est ce que nous ferons en choisissant dans l'équation finale $u_0=\mathrm{U}$, $v_0=\mathrm{V}$, $w_0=\mathrm{W}$. Nous aurons bien alors une équation montrant l'influence des vitesses moléculaires et des rencontres, sans complication artificielle due aux déplacements relatifs de l'élément de volume et de la masse gazeuse considérée.

6. La variation en fonction du temps que nous avons définie au n° 4 est produite :

1° Par l'action des forces extérieures;

2° Par l'entrée et la sortie des molécules à travers les faces du parallélépipède mobile;

3° Par les rencontres des molécules entre elles.

Action des forces extérieures. — Pendant le temps dt la force X par unité de masse, augmente de $\mathrm{X}\,dt$ la vitesse d'une molécule quelconque. Les molécules qui au bout du temps dt ont la vitesse u sont donc celles qui au début

de ce temps avaient la vitesse $u - \mathrm{X}\,dt$, et par conséquent la vitesse moléculaire $\mathfrak{U} - \mathrm{X}\,dt$. Sous l'action de la force X, Y, Z le nombre de molécules de vitesses u, v, w s'est donc accru, en dt, de

$$(2) \qquad -8abc\,dt\,\frac{\rho}{m}\left(\mathrm{X}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{U}} + \mathrm{Y}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}} + \mathrm{Z}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{W}}\right).$$

7. *Entrée et sortie des molécules.* — Au centre $x + a$ de la face de sortie $4bc$, mobile avec la vitesse u_0, la vitesse d'ensemble du gaz est

$$\mathrm{U} + a\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}, \qquad \mathrm{V} + a\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}, \qquad \mathrm{W} + a\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x};$$

La vitesse moléculaire des molécules dont la vitesse absolue est u, v, w est donc

$$\mathfrak{U} - a\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}, \qquad \mathfrak{V} - a\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}, \qquad \mathfrak{W} - a\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x};$$

et le nombre de molécules de vitesse u, v, w qui sortent en dt par cette face est

$$\frac{4bc\,dt}{m}\left(\rho + a\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)(u - u_0)$$
$$\times \mathbf{F}\left(\mathfrak{U} - a\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}, \mathfrak{V} - a\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}, \mathfrak{W} - a\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x}, x + a, y, z, u_0, v_0, w_0, t\right)$$

ou

$$\frac{4bc\,dt}{m}(u - u_0)\rho\,\mathbf{F}$$
$$+ \frac{4abc\,dt}{m}(u - u_0)\left[\frac{\partial \rho}{\partial x}\mathbf{F} + \rho\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x}\right.$$
$$\left. - \rho\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{U}} + \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}} + \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{W}}\right)\right],$$

les $\mathbf{F}$, $\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x}$, $\cdots$, $\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{W}}$, ayant les valeurs qui correspondent à $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, x, y, z, u_0, v_0, w_0, t.

L'excès de ce qui entre sur ce qui sort par les deux faces opposées est donc le double de la seconde ligne changé de signe. Prenons maintenant les vitesses u_0, v_0, w_0 égales à U, V, W, et faisons le total pour les trois paires de faces

du parallélépipède; l'excès entrant est

$$(3)\qquad \frac{8abc\,dt}{m}\left\{\begin{aligned}&-\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\rho}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial\rho}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)\mathbf{F}\\&-\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial z}\right)\rho\\&+\rho\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathfrak{U}}\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\mathrm{U}}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial\mathrm{U}}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial\mathrm{U}}{\partial z}\right)\\&+\rho\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathfrak{V}}\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial\mathrm{V}}{\partial z}\right)\\&+\rho\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathfrak{W}}\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\mathrm{W}}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial\mathrm{W}}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial\mathrm{W}}{\partial z}\right).\end{aligned}\right.$$

8. Dans ces expressions (1), (2), (3) entrent les dérivées

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt},\quad \frac{\partial\mathbf{F}}{\partial x},\quad \frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathfrak{U}}$$

pour $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ constantes; adoptons la forme

$$(4)\qquad \mathbf{F}=(1+\zeta)\left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{-h(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=\varphi(1+\zeta),$$

ζ étant un facteur complémentaire dû au mouvement et à la propagation de chaleur. Nous aurons

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned}\frac{d\mathbf{F}}{dt}&=\mathbf{F}\left[\left(\frac{3}{2h}-\Omega^2\right)\frac{dh}{dt}+\frac{1}{1+\zeta}\frac{d\zeta}{dt}\right],\\\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial x}&=\mathbf{F}\left[\left(\frac{3}{2h}-\Omega^2\right)\frac{\partial h}{\partial x}+\frac{1}{1+\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right],\\\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathfrak{U}}&=\mathbf{F}\left(-2h\mathfrak{U}+\frac{1}{1+\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial\mathfrak{U}}\right),\end{aligned}\right.$$

en posant

$$\Omega^2=\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2.$$

9. *Effet des chocs.* — Conformément à une analyse bien connue dans la théorie moléculaire, les rencontres entre les molécules de vitesse u, v, w et toutes les autres dans le même élément de volume augmentent le nombre de molécules douées de cette vitesse de

$$\frac{\rho^2}{m^2}\int\int\int_{-\infty}^{+\infty}d\mathfrak{U}_1\,d\mathfrak{V}_1\,d\mathfrak{W}_1\int_0^{\infty}b\,db\int_0^{2\pi}d\alpha(\mathbf{F}'\mathbf{F}'_1-\mathbf{F}\mathbf{F}_1)\mathfrak{R}_1$$

par unité de volume et unité de temps.

$\mathcal{R}_1$ est la vitesse relative des deux molécules qui se rencontrent, avant que leurs actions mutuelles se soient exercées

$$\mathcal{R}_1 = \sqrt{(\mathcal{U} - \mathcal{U}_1)^2 + (\mathcal{V} - \mathcal{V}_1)^2 + (\mathcal{W} - \mathcal{W}_1)^2},$$

b est la distance entre deux parallèles à cette vitesse relative, menées à partir des centres de chacune de ces deux molécules ;

α est l'angle dièdre entre le plan de la trajectoire relative de ces deux molécules, et un plan fixe, passant par la vitesse relative; nous appellerons α_1, α_2, α_3 cet angle azimuthal suivant que le plan origine est parallèle à Ox, à Oy ou à Oz ;

$\mathbf{F}'$ est la valeur de la fonction $\mathbf{F}$ pour une molécule douée de la vitesse relative $\mathcal{U}'$, $\mathcal{V}'$, $\mathcal{W}'$; $\mathbf{F}'_1$ pour une molécule de vitesse relative $\mathcal{U}'_1$, $\mathcal{V}'_1$, $\mathcal{W}'_1$; ces vitesses sont celles que prennent les molécules de vitesse $\mathcal{U}$, $\mathcal{V}$, $\mathcal{W}$ et $\mathcal{U}_1$, $\mathcal{V}_1$, $\mathcal{W}_1$, après s'être choquées dans les conditions définies par b et α.

Ce qui entre directement dans les expressions de ces vitesses, ce n'est pas b, c'est l'angle $\pi - 2\theta$, dont la vitesse relative a tourné après la rencontre : on a pour la rencontre entre molécules égales

$$(6)\quad \begin{cases} \mathcal{U}' = \mathcal{U} + (\mathcal{U}_1 - \mathcal{U})\cos 2\theta + \frac{1}{2}\sqrt{\mathcal{R}_1^2 - (\mathcal{U}_1 - \mathcal{U})^2}\sin 2\theta \cos\alpha_1, \\ \mathcal{U}'_1 = \mathcal{U}_1 + (\mathcal{U} - \mathcal{U}_1)\cos 2\theta + \frac{1}{2}\sqrt{\mathcal{R}_1^2 - (\mathcal{U}_1 - \mathcal{U})^2}\sin 2\theta \cos\alpha_1, \end{cases}$$

Quant à l'angle θ, c'est une fonction de b et de $m\mathcal{R}_1^2$ définie par l'intégrale

$$(7)\qquad \theta = \int_{r=0}^{r=r_1} \frac{d\left(\frac{b}{r}\right)}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{1}{m\mathcal{R}_1^2}\mathrm{F}(r)}},$$

la limite supérieure r_1 étant la plus grande racine du dénominateur.

La répulsion à distance r entre les deux molécules est $-\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial r}$, sensible seulement à très petite distance.

10. Il est évidemment impossible d'écrire explicitement l'effet des chocs sans préciser la loi d'action mutuelle, mais on peut pourtant indiquer sa forme.

La fonction φ, relative au cas de l'équilibre, a été choisie par Maxwell précisément par la condition que

$$\varphi'\varphi'_1 - \varphi\varphi_1 = 0.$$

Nous avons donc

$$\mathbf{F}'\mathbf{F}'_1 - \mathbf{F}\mathbf{F}_1 = \varphi\varphi_1(\zeta' + \zeta'_1 - \zeta - \zeta_1 + \zeta'\zeta'_1 - \zeta\zeta_1).$$

Nous adopterons la notation générale

$$(8)\quad \left\{ \begin{aligned} &\int\int\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathfrak{V}_1\, d\mathfrak{V}_1\, d\mathfrak{W}_1 \int_0^{\infty} b\, db \int_0^{2\pi} d\alpha\, \mathfrak{R}_1 \varphi_1 \\ &\qquad \times (\psi' + \psi'_1 - \psi - \psi_1 + \psi'\psi'_1 - \psi\psi_1) = \mathfrak{K}(\psi). \end{aligned} \right.$$

Cela posé, l'équation fondamentale qui régit la répartition des vitesses dans l'état variable est, en mettant dans le premier membre tout ce qui est indépendant des rencontres

$$(11)\quad \left\{ \begin{aligned} &\mathbf{F}\frac{d\rho}{dt} + \rho\frac{d\mathbf{F}}{dt} \\ &\quad - \rho\left(\frac{d\mathrm{U}}{dt}\frac{d\mathbf{F}}{d\mathfrak{V}} + \frac{d\mathrm{V}}{dt}\frac{d\mathbf{F}}{d\mathfrak{V}} + \frac{d\mathrm{W}}{dt}\frac{d\mathbf{F}}{d\mathfrak{W}}\right) \\ &\quad + \rho\left(\mathrm{X}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}} + \mathrm{Y}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}} + \mathrm{Z}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{W}}\right) \\ &\quad + \rho\left(\mathfrak{V}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial z}\right) \\ &\quad - \rho\left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}}\left(\mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial z}\right) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{V}}\left(\mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial z}\right) \\ &+ \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathfrak{W}}\left(\mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}\right) \end{aligned} \right\} \\ &\quad + \mathbf{F}\left(\mathfrak{V}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \rho}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \rho}{\partial z}\right) \end{aligned} \right\} = \frac{\rho^2}{m}\mathbf{F}\mathfrak{K}(\zeta).$$

11. Si l'on connaît la distribution de vitesse **F** qui satisfait à l'équation (II), ainsi qu'aux conditions imposées par les définitions des quantités qui y entrent (n° 13), il sera facile de former l'équation qui donne la variation d'une propriété quelconque des molécules, soit invariable dans les rencontres, soit fonction des vitesses et par conséquent variant d'une manière connue dans la rencontre.

Dans cette première partie, j'ai suivi pas à pas la marche indiquée par Maxwell, en particulier dans son Mémoire de 1879; j'ai seulement évité de particulariser la loi d'action à distance de deux molécules, ce qui ne permet pas d'écrire explicitement l'effet d'un choc.

Dans ce qui va suivre, j'adopterai une marche tout à fait différente de celle de Maxwell et de Boltzmann (¹).

12. Dans le cas de l'équilibre, l'équation (II) et l'équation (III) définissent la loi de la densité du gaz dans l'espace. L'équation (II) se réduit à

$$0 = -\rho\left(X\frac{\partial\varphi}{\partial u} + Y\frac{\partial\varphi}{\partial v} + Z\frac{\partial\varphi}{\partial w}\right) - \varphi\left(\mathfrak{U}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial\rho}{\partial z}\right)$$

en mettant pour **F** la distribution de Maxwell, et faisant ζ nul, ce qui donne

$$(II') \qquad 0 = 2h\rho(\mathfrak{U}X + \mathfrak{V}Y + \mathfrak{W}Z) - \left(\mathfrak{U}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial\rho}{\partial z}\right).$$

Cette équation devant être satisfaite quels que soient $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, montre que l'équilibre avec la distribution de Maxwell n'est possible que si le champ de force dérive d'un potentiel; on a alors

$$(II'') \qquad X = \frac{\partial\Phi}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial\Phi}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial\Phi}{\partial z} \quad \text{et} \quad \rho = \rho_0\, \varepsilon^{+2h\Phi}.$$

(¹) L'établissement des équations (II), (III), a été ici donné en détail, parce qu'aucun ouvrage français ne l'a fait connaître jusqu'à présent. Quant aux méthodes employées par Maxwell et Boltzmann, on les trouvera exposées avec toute la précision et tout le détail nécessaires, dans la traduction des *Leçons sur la théorie des gaz*, de Boltzmann, dont le premier fascicule paraîtra incessamment.

II. — TERMES COMPLÉMENTAIRES CONTENANT LES DÉRIVÉES PREMIÈRES.

13. Il faut maintenant chercher la forme de la fonction ζ, qui définit l'écart entre la distribution variable des vitesses moléculaires et la distribution permanente.

Si les écarts de l'équilibre ne sont pas très grands, il est naturel d'admettre que les écarts par rapport à la distribution de Maxwell resteront petits, et dépendront linéairement de toutes les quantités qui caractérisent l'état variable. Cherchons donc quelles sont ces quantités.

Occupons-nous d'abord des vitesses d'ensemble. La vitesse du centre de gravité des molécules contenu dans l'élément de volume n'influe certainement pas d'une manière directe sur la distribution; on pourrait, en effet, ajouter une vitesse uniforme et constante quelconque à tout le gaz sans rien changer à ses conditions mécaniques. Mais toutes les dérivées de ces vitesses par rapport au temps et à l'espace peuvent intervenir : ce sont

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{\partial U}{\partial y}, \quad \frac{\partial U}{\partial z}, \quad \frac{dU}{dt}, \\
&\frac{\partial V}{\partial x}, \quad \frac{\partial V}{\partial y}, \quad \frac{\partial V}{\partial z}, \quad \frac{dV}{dt}, \\
&\frac{\partial W}{\partial x}, \quad \frac{\partial W}{\partial y}, \quad \frac{\partial W}{\partial z}, \quad \frac{dW}{dt}.
\end{aligned}$$

De même nous devons introduire les quatre dérivées de la quantité h qui correspond à l'inverse de l'énergie cinétique d'une molécule

$$\frac{\partial h}{\partial x}, \quad \frac{\partial h}{\partial y}, \quad \frac{\partial h}{\partial z}, \quad \frac{dh}{dt}.$$

Enfin nous devons tenir compte des variations de la densité, autres que celles imposées par le champ de force extérieur dans l'état d'équilibre, en posant

$$\rho = \rho_0 \varepsilon^{2h\Phi+\sigma},$$

où σ est un petit nombre. Les petites variations relatives dues au mouvement sont

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x}, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial y}, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial z}, \quad \frac{d\sigma}{dt}.$$

Ce sont bien là toutes les dérivées premières qui peuvent intervenir. Devrons-nous tenir compte des dérivées secondes, troisièmes, etc. de ces mêmes quantités? C'est ce que nous examinerons ultérieurement (III, n°s 25 et suiv.).

Nous nous représentons donc la distribution des vitesses comme définie par

$$\mathbf{F} = \varphi(1+\zeta),$$

et nous prenons d'abord pour ζ une fonction linéaire et homogène G de toutes les petites quantités énumérées au paragraphe précédent; les coefficients sont maintenant des fonctions de $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ et h seulement, et ne contiennent plus rien qui dépende de la non-homogénéité du gaz et de ses mouvements d'ensemble.

En outre, comme l'intégrale de φ entre $-\infty$ et $+\infty$ est déjà égale à 1, il faut que l'intégrale de $G\varphi$ entre $-\infty$ et $+\infty$ soit toujours nulle, pour que $\frac{\rho}{m}$ continue à être le nombre total de molécules par unité de volume; et de même, pour que U, V, W représente toujours la vitesse du centre de gravité de l'ensemble des molécules, il faut que la nouvelle valeur moyenne de la vitesse relative $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ soit nulle, c'est-à-dire que les intégrales de $-\infty$ à $+\infty$ de $\mathfrak{U}G\varphi$, $\mathfrak{V}G\varphi$, $\mathfrak{W}G\varphi$, soient chacune nulle.

De même enfin, pour que $\frac{3}{2}h^{-1}$ représente toujours le carré moyen de la vitesse des molécules par rapport au mouvement du centre de gravité de l'élément de volume, il faut que l'intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ de $(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)G\varphi$ soit aussi nulle.

14. *Forme de la fonction* G. — La fonction G est évidemment indépendante du choix des axes; cela nous

permet de préciser notablement cette forme. Dans les coefficients de cette fonction il n'y a qu'une quantité dirigée, c'est la vitesse relative du groupe de molécules considéré, $\mathfrak{V}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}$.

Entre $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ et l'accélération d'ensemble $\frac{d\mathrm{U}}{dt}, \frac{d\mathrm{V}}{dt}, \frac{d\mathrm{W}}{dt}$, il n'y a qu'une combinaison indépendante du choix des axes, c'est l'aire du parallélogramme qu'elles comprennent

$$\mathfrak{V}\frac{d\mathrm{U}}{dt} + \mathfrak{V}\frac{d\mathrm{V}}{dt} + \mathfrak{W}\frac{d\mathrm{W}}{dt}. \tag{9}$$

De même entre $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ et la variation spatiale de h, $\frac{\partial h}{\partial x}, \frac{\partial h}{\partial y}, \frac{\partial h}{\partial z}$, la seule combinaison indépendante des axes est

$$\mathfrak{V}\frac{\partial h}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial h}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial h}{\partial z}; \tag{10}$$

de même, pour σ, la seule combinaison indépendante des axes est

$$\mathfrak{V}\frac{\partial \sigma}{\partial x} + \mathfrak{V}\frac{\partial \sigma}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial \sigma}{\partial z}. \tag{11}$$

Quant aux neuf dérivées spatiales de la vitesse d'ensemble, elles nous fournissent trois combinaisons seulement : D'abord la vitesse de dilatation cubique de l'élément de volume

$$\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y} + \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}. \tag{12}$$

Ensuite la vitesse de dilatation linéaire suivant la direction de la vitesse $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$,

$$\left\{\begin{aligned} &\mathfrak{V}^2\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} + \mathfrak{V}^2\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y} + \mathfrak{W}^2\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z} + \mathfrak{V}\mathfrak{W}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial z} + \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial y}\right) \\ &\quad + \mathfrak{W}\mathfrak{V}\left(\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial z}\right) + \mathfrak{V}\mathfrak{V}\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y} + \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial z}\right). \end{aligned}\right. \tag{13}$$

Enfin, l'aire comprise entre la vitesse $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ et la

rotation élémentaire (1)

$$(14)\quad \mathfrak{O}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\mathfrak{V}\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)+\mathfrak{W}\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\right).$$

La vitesse de dilatation superficielle dans le plan normal à la vitesse $\mathfrak{O}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ ferait double emploi avec la dilatation cubique.

Quant aux six autres combinaisons indépendantes des coordonnées (2), entre la vitesse $\mathfrak{O}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, la vitesse de rotation élémentaire $\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}$, ... et l'ellipsoïde des vitesses de déformation, il est facile de reconnaître qu'elles ne sont pas linéaires.

Nous avons donc, en réunissant les termes que nous venons de trouver,

$$(IV)\quad G=\left\{\begin{aligned}
&A\left(\mathfrak{O}\frac{dU}{dt}+\mathfrak{V}\frac{dV}{dt}+\mathfrak{W}\frac{dW}{dt}\right)\\
&+B_1\left(\mathfrak{O}\frac{\partial h}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial h}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial h}{\partial z}\right)+B_2\frac{dh}{dt}\\
&+C_1\left(\mathfrak{O}\frac{\partial \sigma}{\partial x}+\mathfrak{V}\frac{\partial \sigma}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right)+C_2\frac{d\sigma}{dt}\\
&+D\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&+E\left[\mathfrak{O}^2\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots\right)+\mathfrak{V}\mathfrak{W}\left(\frac{\partial V}{\partial z}+\frac{\partial W}{\partial y}\right)+\ldots\right]\\
&+F\left[\mathfrak{O}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\mathfrak{V}\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)+\mathfrak{W}\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\right)\right].
\end{aligned}\right.$$

A, B, ..., F sont encore des fonctions de $(\mathfrak{O}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)$, et de h, indépendantes de la direction des axes.

---

(1) Dans un champ de force conservatif, où rien ne fixe un sens de rotation, il semble bien probable que tous les termes qui dépendent du sens de rotation des axes xyz devraient disparaître.

(2) Ces 9 combinaisons sont : 1° les trois invariants de l'ellipsoïde, dont un seul est linéaire; 2° les trois projections de la vitesse $\mathfrak{O}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ sur les axes de l'ellipsoïde, ou des combinaisons équivalentes dont une seule est linéaire; 3° les trois projections de la rotation élémentaire sur les axes de l'ellipsoïde; même remarque.

Au premier abord, il ne semble pas que ces coefficients doivent dépendre du nombre de molécules par unité de volume, c'est-à-dire de la densité; toutefois, en se rappelant que la densité dans l'état d'équilibre est variable d'un point à l'autre du champ de force, on peut se demander si cette variation n'intervient pas, elle aussi. C'est ce que nous examinerons plus loin (n° 21).

15. Les conditions relatives aux valeurs moyennes énoncées au n° 13 nous donnent les résultats suivants (¹) :

1° *Densité.*

$$\overline{G} = 0.$$

Les coefficients impairs en $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ y satisfont d'eux-mêmes. Restent

$$\overline{B_2} = 0, \qquad \overline{C_2} = 0,$$
$$-\overline{D} = \overline{E\mathfrak{V}^2} = \overline{E\mathfrak{V}^2} = \overline{E\mathfrak{W}^2}.$$

2° *Vitesse.*

$$\overline{G\mathfrak{V}} = 0, \qquad \overline{G\mathfrak{V}} = 0, \qquad \overline{G\mathfrak{W}} = 0$$

sont satisfaites naturellement par les termes pairs. Restent

$$\overline{A\mathfrak{V}^2} = \overline{A\mathfrak{V}^2} = \overline{A\mathfrak{W}^2} = 0,$$
$$\overline{B_1\mathfrak{V}^2} = \overline{B_1\mathfrak{V}^2} = \overline{B_1\mathfrak{W}^2} = 0,$$
$$\overline{C_1\mathfrak{V}^2} = \overline{C_1\mathfrak{V}^2} = \overline{C_1\mathfrak{W}^2} = 0,$$
$$\overline{F\mathfrak{V}^2} = \overline{F\mathfrak{V}^2} = \overline{F\mathfrak{W}^2} = 0.$$

(¹) La notation $\overline{G}$ est employée ici à la place de

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} G\varphi \, d\mathfrak{V} \, d\mathfrak{V} \, d\mathfrak{W};$$

c'est la moyenne prise en relation avec la distribution permanente de Maxwell.

3° *Force vive.*

$$\overline{G(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=0,$$

satisfaite naturellement par les termes impairs, donne

$$\overline{B_2(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=0, \qquad \overline{C_2(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=0$$

et

$$\overline{D(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=\overline{E\mathfrak{U}^2(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}$$
$$=\overline{E\mathfrak{V}^2(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)}=\overline{E\mathfrak{W}^2(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)},$$

ou

$$\overline{B_2\mathfrak{U}^2}=0, \qquad \overline{C_2\mathfrak{U}^2}=0$$

et (*voir* la note à la fin du Mémoire)

$$\overline{E\Omega^4}=-\overline{3D\Omega^2}=-\overline{9D\mathfrak{U}^2}=\overline{5E\mathfrak{U}^4}=\overline{15E\mathfrak{U}^2\mathfrak{V}^2}.$$

Il n'est d'ailleurs pas possible, en général, de conclure des valeurs moyennes aux valeurs individuelles de tous ces coefficients A, ..., F, qui, quoique isotropes, ne sont pas nécessairement des constantes, et peuvent changer de signe pour des valeurs finies de $(\mathfrak{U}^2+\mathfrak{V}^2+\mathfrak{W}^2)$.

16. *Introduction de la fonction* G *dans le second membre de l'équation* (II). — Cette expression de G nous donne dans l'équation [(II) (n° 10)] le terme de rencontre qu'on peut développer comme l'expression G elle-même et qui est linéaire en $\frac{dU}{dt}, \ldots, \frac{dh}{dt}, \frac{d\sigma}{dt}, \frac{\partial U}{\partial x}, \ldots, \frac{\partial h}{\partial x}, \ldots, \frac{\partial \sigma}{\partial z}$; car tous ces petits termes sortent des signes d'intégration relatifs aux rencontres. En voici l'expression déve-

loppée :

$$
\text{(V)}\qquad \left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\rho^2}{m}\varepsilon^{-h\Omega^2+2h\Phi}\left\{\begin{aligned}
&\frac{dU}{dt}\mathcal{H}(A\mathfrak{V})-\frac{dV}{dt}\mathcal{H}(A\mathfrak{P})+\frac{dW}{dt}\mathcal{H}(A\mathfrak{W})\\
&+\frac{dh}{dt}\mathcal{H}(B_2)+\rho\frac{d\sigma}{dt}\mathcal{H}(C_2)\\
&-\frac{\partial h}{\partial x}\mathcal{H}(B_1\mathfrak{V})+\frac{\partial h}{\partial y}\mathcal{H}(B_1\mathfrak{P})+\frac{\partial h}{\partial z}\mathcal{H}(B_1\mathfrak{W})\\
&+\rho\frac{\partial\sigma}{\partial x}\mathcal{H}(C_1\mathfrak{V})+\rho\frac{\partial\sigma}{\partial y}\mathcal{H}(C_1\mathfrak{P})+\rho\frac{\partial\sigma}{\partial z}\mathcal{H}(C_1\mathfrak{W})\\
&+\frac{\partial U}{\partial x}\mathcal{H}(E\mathfrak{V}^2+D)\\
&+\frac{\partial V}{\partial y}\mathcal{H}(E\mathfrak{P}^2+D)\\
&+\frac{\partial W}{\partial z}\mathcal{H}(E\mathfrak{W}^2+D)\\
&+\left(\frac{\partial V}{\partial z}+\frac{\partial W}{\partial y}\right)\mathcal{H}(E\mathfrak{P}\mathfrak{W})\\
&+\left(\frac{\partial W}{\partial x}+\frac{\partial U}{\partial z}\right)\mathcal{H}(E\mathfrak{W}\mathfrak{V})\\
&+\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)\mathcal{H}(E\mathfrak{V}\mathfrak{P})\\
&+\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)\mathcal{H}(F\mathfrak{V})\\
&+\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)\mathcal{H}(F\mathfrak{P})\\
&+\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\right)\mathcal{H}(F\mathfrak{W}).
\end{aligned}\right.
$$

17. Dans l'équation (II), nous avons en évidence des termes indépendants des rencontres, linéaires par rapport aux mêmes dérivées que nous avons été naturellement conduits à introduire dans l'expression de G. Nous en avons aussi d'autres, d'après les expressions (5), qui dépendent des dérivées de G, et qui sont par conséquent plus compliqués; laissons provisoirement ces derniers de côté (*voir* n°s 18, etc.). Revenant aux termes linéaires comme G, il faut remarquer qu'ils ont **F** ou $\varphi(1+G)$ en facteur, tandis

que, dans les termes de rencontre, c'est φ qui est en facteur. Négligeant les produits de termes du premier ordre de petitesse, nous négligerons donc G et prendrons $\mathbf{F} = \varphi$ dans tous ces termes.

Écrivons donc que les coefficients des petites quantités $\frac{dh}{dt}, \frac{d\sigma}{dt}, \ldots, \frac{\partial W}{\partial z}, \ldots$, sont les mêmes dans les deux membres de l'équation [(II) (n° 10)]; remarquons que l'expression (n° 13)

$$\rho = \rho_0 \varepsilon^{+2h\Phi+\sigma}$$

donne

$$\frac{d\rho}{dt} = \rho . 2\Phi \frac{dh}{dt} + \rho \frac{d\sigma}{dt},$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \rho \left(2\Phi \frac{\partial h}{\partial x} + 2h \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \rho \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

et introduit des termes en $\frac{dh}{dt}, \frac{\partial h}{\partial x}, \ldots$.

En tenant compte de (5) (n° 8) nous aurons

$$\text{(VI)} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1 = \dfrac{\rho^2}{m} \mathcal{H}(C_2) \\ \mathcal{V} = \dfrac{\rho^2}{m} \mathcal{H}(C_1 \mathcal{V}), \quad \ldots, \\ \dfrac{3}{2h} - \Omega^2 + 2\Phi = \dfrac{\rho}{m} \mathcal{H}(B_2) \\ \left(+ \dfrac{3}{2h} - \Omega^2 + 2\Phi \right) \mathcal{V} = \dfrac{\rho}{m} \mathcal{H}(B_1 \mathcal{V}), \quad \ldots, \\ 2h\mathcal{V} = \dfrac{\rho}{m} \mathcal{H}(A\mathcal{V}), \quad \ldots, \\ + 2h\mathcal{V}^2 = \dfrac{\rho}{m} \mathcal{H}(E\mathcal{V}^2 + D), \quad \ldots, \\ + 2h\mathcal{V}\mathcal{Y} = \dfrac{\rho}{m} \mathcal{H}(E\mathcal{V}\mathcal{Y}), \quad \ldots, \\ 0 = \mathcal{H}(F\mathcal{Y}), \quad \ldots. \end{array} \right.$$

Le choix de la forme de ρ, contenant le potentiel Φ des forces extérieures X, Y, Z, comme dans le cas de l'équilibre (n° 12), fait disparaître toute influence directe de ces forces sur la distribution, au degré d'approximation actuel

(*voir* n° 20). Ce sont ces équations (VI) qui, jointes aux équations de condition du n° 15, détermineront pour chaque loi de rencontre particulière les coefficients A, ..., F, si l'on sait effectuer pour cette loi de rencontre les intégrations indiquées par le signe $\mathfrak{K}$.

18. *Introduction de la fonction* G *dans le premier membre de l'équation* (II). — En continuant à ne considérer que les termes qui dépendent linéairement de ce qui caractérise l'état variable du gaz, l'équation [(II) (n° 10)] n'est pas encore complète. Continuons à négliger G devant l'unité dans le second membre des expressions (5) (n° 8), c'est-à-dire à y négliger les produits de deux petites quantités, il reste à examiner ce que donnent les termes

$$\varphi \frac{dG}{dt}\ (^1), \quad \varphi \frac{\partial G}{\partial x}\ (^1), \quad \varphi \frac{\partial G}{\partial U}.$$

Or, en nous reportant à l'expression (IV) de G, il est facile de voir que ces dérivations donneront des termes linéaires par rapport aux dérivées premières et secondes de τ, h, U, V, W, et d'autres termes qui contiennent les produits des dérivées premières.

Ces derniers termes sont ceux que l'on obtient en dérivant les coefficients A, ..., F, par rapport à h considérée comme fonction de t, x, y, z. Ces dérivations remplacent en effet ces coefficients par d'autres linéaires eux-mêmes par rapport aux petites quantités qu'ils multiplient; on a

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial h}\frac{dh}{dt},$$
$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial h}\frac{\partial h}{\partial x}.$$

L'ensemble de ces termes, que l'on peut écrire

$$+\frac{\partial G}{\partial h}\frac{dh}{dt},$$
$$+\frac{\partial G}{\partial h}\frac{\partial h}{\partial x},$$

(1) *Dérivées* prises en laissant $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ constants.

contient bien ces doubles produits des dérivées premières que nous avons déjà traités comme négligeables à diverses reprises.

19. Arrivons aux termes linéaires introduits par G dans le premier membre de l'équation (II). Nous trouvons d'abord des termes linéaires par rapport aux dérivées premières, comme G lui-même, et dont par conséquent nous aurions dû tenir compte en écrivant les équations (VI); ce sont ceux qui proviennent des dérivations par rapport à $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$.

On a, en effet,

$$
(15)\quad \frac{\partial G}{\partial \mathfrak{V}} = \left\{ \begin{array}{l}
A\dfrac{dU}{dt} + B_1\dfrac{\partial h}{\partial x} + C_1\rho\dfrac{\partial \sigma}{\partial x} + F\left(\dfrac{\partial W}{\partial y} - \dfrac{\partial V}{\partial z}\right) \\
\quad + E\left[2\mathfrak{V}\dfrac{\partial U}{\partial x} + \mathfrak{V}\left(\dfrac{\partial U}{\partial y} + \dfrac{\partial V}{\partial x}\right) + \mathfrak{W}\left(\dfrac{\partial U}{\partial z} + \dfrac{\partial W}{\partial x}\right)\right] \\
\quad + 2\mathfrak{V}\left\{ \begin{array}{l}
\dfrac{\partial A}{\partial \Omega^2}\left(\mathfrak{V}\dfrac{dU}{dt} + \mathfrak{V}\dfrac{dV}{dt} + \mathfrak{W}\dfrac{dW}{dt}\right) \\
\quad + \dfrac{\partial B_1}{\partial \Omega^2}\left(\mathfrak{V}\dfrac{\partial h}{\partial x} + \mathfrak{V}\dfrac{\partial h}{\partial y} + \mathfrak{W}\dfrac{\partial h}{\partial z}\right) + \dfrac{\partial B_2}{\partial \Omega^2}\dfrac{dh}{dt} \\
\quad + \dfrac{\partial C_1}{\partial \Omega^2}\left(\mathfrak{V}\dfrac{\partial \sigma}{\partial x} + \mathfrak{V}\dfrac{\partial \sigma}{\partial y} + \mathfrak{W}\dfrac{\partial \sigma}{\partial z}\right) + \dfrac{\partial C_2}{\partial \Omega^2}\dfrac{d\sigma}{dt} \\
\quad + \dfrac{\partial D}{\partial \Omega^2}\left(\dfrac{\partial U}{\partial x} + \dfrac{\partial V}{\partial y} + \dfrac{\partial W}{\partial z}\right) \\
\quad + \dfrac{\partial E}{\partial \Omega^2}\left[\mathfrak{V}^2\dfrac{\partial U}{\partial x} + \ldots + \mathfrak{V}\mathfrak{W}\left(\dfrac{\partial V}{\partial z} + \dfrac{\partial W}{\partial y}\right) + \ldots\right] \\
\quad + \dfrac{\partial F}{\partial \Omega^2}\left(\mathfrak{V}\left(\dfrac{\partial W}{\partial y} - \dfrac{\partial V}{\partial z}\right) + \ldots\right).
\end{array} \right.
\end{array} \right.
$$

20. Reportons-nous maintenant à l'équation (II); c'est seulement dans la troisième ligne que $\dfrac{\partial F}{\partial \mathfrak{V}}, \ldots,$ et, par suite, $\rho\dfrac{\partial G}{\partial \mathfrak{V}}, \ldots,$ est multiplié par une quantité qui n'est pas très petite; dans les lignes 1, 2, 5, 6, 7, $\rho\dfrac{\partial G}{\partial \mathfrak{V}}, \ldots,$ est multiplié par les petites quantités $\dfrac{dU}{dt}, \ldots, \dfrac{\partial W}{\partial z},$ et fournit dans l'équation (II) des termes seulement du second ordre, que nous négligeons. Seule la troisième ligne nous

fournit une série de termes linéaires exactement comme ceux que nous avions déjà conservés; écrivons-les donc, en les groupant convenablement; nous trouvons (1)

$$
\left\{
\begin{aligned}
&+ A\left(X\frac{dU}{dt}+Y\frac{dV}{dt}+Z\frac{dW}{dt}\right)\\
&+ B_1\left(X\frac{\partial h}{\partial x}+Y\frac{\partial h}{\partial y}+Z\frac{\partial h}{\partial z}\right)\\
&+ C_1\left(X\frac{\partial \sigma}{\partial x}+Y\frac{\partial \sigma}{\partial y}+Z\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right)\\
&+ F\left[X\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+Y\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)+Z\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\right)\right]\\
&+ E\left[2\mho X\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots+(\mho X+\mho Y)\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\ldots\right]\\
(16)\ \rho\varphi\quad &+2(\mho X+\mho Y+\mho Z)\left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial A}{\partial \Omega^2}\left(\mho\frac{dU}{dt}+\mho\frac{dV}{dt}+\mho\frac{dW}{dt}\right)\\
&\quad+\frac{\partial B_1}{\partial \Omega^2}\left(\mho\frac{\partial h}{\partial x}+\ldots\right)+\frac{\partial B_2}{\partial \Omega^2}\frac{dh}{\partial t}\\
&\quad+\frac{\partial C_1}{\partial \Omega^2}\left(\mho\frac{\partial \sigma}{\partial x}+\ldots\right)+\frac{\partial C_2}{\partial \Omega^2}\frac{d\sigma}{\partial t}\\
&\quad+\frac{\partial D}{\partial \Omega^2}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&\quad+\frac{\partial E}{\partial \Omega^2}\left[\mho^2\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots+\mho\mho\left(\frac{\partial V}{\partial z}+\frac{\partial W}{\partial y}\right)+\ldots\right.\\
&\quad+\frac{\partial F}{\partial \Omega^2}\left[\mho\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\ldots\right].
\end{aligned}
\right.
\end{aligned}
\right.
$$

Ainsi, le premier groupe de termes que l'analyse nous a conduit à introduire dans G, et que nous avions, comme tous les auteurs, supposés indépendants du champ de force extérieure X, Y, Z, n'est pas suffisant; ce groupe de termes introduit, en effet, dans le premier membre de l'équation (II), toute une série de termes linéaires par rapport aux petites dérivées premières, comme les précédents, mais qui, en outre, dépendent du champ de force.

---

(1) On introduirait à l'avance le terme en E de la formule (16), en considérant le glissement oblique relatif aux deux directions de $\mho$, $\mho$, $\mho$ et de X, Y, Z.

21. *Les coefficients dépendent de* $\Omega^2 - 2\Phi$. — Pour que l'équation (II) ne soit pas impossible, il faut donc que nous ayons un second groupe de termes analogues capable de compenser les premiers. Nous trouvons un groupe de ce genre en supposant, comme nous l'avons indiqué plus haut (n° 14), et comme les équations (VI) nous l'imposent d'ailleurs, que les coefficients A, ..., F dépendent non seulement de h et Ω^2, mais encore du potentiel des forces Φ; ces termes seront alors fournis par la quatrième ligne de l'équation [(II) (n° 10)], qui nous donne de nouveaux termes, par suite de la présence de Φ. Ces termes sont

$$(17)\quad \left\{ \begin{array}{l} +\rho\varphi\left(\upsilon\dfrac{\partial\Phi}{\partial x}+\upsilon\dfrac{\partial\Phi}{\partial y}+\mathfrak{W}\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}\right) \left\{ \dfrac{\partial A}{\partial\Phi}\left(\upsilon\dfrac{dU}{dt}+\upsilon\dfrac{dV}{dt}+\mathfrak{W}\dfrac{dW}{dt}\right)\right. \\ \qquad\qquad\qquad\qquad +\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \left. +\dfrac{\partial F}{\partial\Phi}\left[\upsilon\left(\dfrac{\partial W}{\partial y}-\dfrac{\partial V}{\partial z}\right)+\ldots\right]\right\}, \end{array} \right.$$

tous les termes de la parenthèse étant les mêmes que ceux du dernier groupe de (16). La comparaison montre immédiatement que la compensation s'établit d'elle-même entre ces termes des formules (16) et (17) en admettant que A, B, ..., F sont des fonctions de $\Omega^2 - 2\Phi$; il n'y a donc pas lieu de distinguer dans ces coefficients entre les deux formes d'énergie, cinétique et potentielle, des molécules; c'est l'énergie totale de celles-ci qui intervient seule dans les coefficients de la fonction complémentaire G.

22. *Complément de la fonction* G *par les fonctions* G^{I} *et* G^{II}. — Restent les cinq premières lignes de la formule (16) qui contiennent des polynomes isotropes nouveaux non introduits encore dans G, parce que, conformément aux opinions courantes, nous n'avions pas fait figurer la force extérieure comme exerçant une action directe sur la distribution des vitesses. A ces polynomes isotropes nouveaux doivent correspondre des termes linéaires non encore écrits dans G, termes dont nous désignerons l'ensemble

par G^1 et que nous pouvons écrire

$$
\text{(VII)}\quad G^1 = \left\{
\begin{aligned}
&A^1\left(X\frac{dU}{dt}+Y\frac{dV}{dt}+Z\frac{dW}{dt}\right)\\
&\quad+B^1\left(X\frac{\partial h}{\partial x}+Y\frac{\partial h}{\partial y}+Z\frac{\partial h}{\partial z}\right)\\
&\quad+C^1\left(X\frac{\partial \sigma}{\partial x}+Y\frac{\partial \sigma}{\partial y}+Z\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right)\\
&\quad+F^1\left[X\left(\frac{\partial W}{oy}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\dots\right]\\
&\quad+E^{11}\left[2\,\mathfrak{V}X\frac{\partial U}{\partial x}+\dots\right.\\
&\qquad\left.+(\mathfrak{V}X+\mathfrak{V}Y)\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\dots\right].
\end{aligned}
\right.
$$

Introduite dans le terme de chocs de l'équation (II), cette fonction complémentaire nous donnera, pour déterminer les fonctions $A^1 \dots F^1$ de h, $\Omega^2 - 2\Phi$, les équations :

$$
\text{(VIII)}\quad \left\{
\begin{aligned}
A &= \frac{\rho}{m}\mathcal{H}(A^1),\\
B_1 &= \frac{\rho}{m}\mathcal{H}(B^1),\\
C_1 &= \frac{\rho}{m}\mathcal{H}(C^1),\\
F &= \frac{\rho}{m}\mathcal{H}(F^1),\\
E\mathfrak{V} &= \frac{\rho}{m}\mathcal{H}(E^1\mathfrak{V}), \qquad \dots, \qquad \dots,
\end{aligned}
\right.
$$

en tenant compte des conditions de moyennes (n° 13)

$$\overline{A^1} = \overline{B^1} = \overline{C^1} = \overline{F^1} = 0$$

$$\overline{E^1\mathfrak{V}^2} = \dots = \dots = 0$$

$$\overline{A^1\Omega^2} = \overline{B^1\Omega^2} = \overline{C^1\Omega^2} = \overline{F^1\Omega^2} = 0.$$

23. Mais cette fonction complémentaire G^1 ne contient pas tous les polynomes isotropes que l'introduction du nouveau vecteur X, Y, Z, nous impose. D'autre part, cette

nouvelle fonction G^1 doit, elle aussi, être introduite dans le premier membre de l'équation II, comme nous l'avons fait pour G; cette opération fera justement apparaître les polynomes isotropes qui nous manquent encore.

Écrivons donc ce que donne la fonction G^1 dans la quatrième et la cinquième ligne de l'équation [(II) (n° 10)], les seules qui donnent des termes linéaires (comme pour G); et tenant compte de la compensation d'une partie des termes de la troisième ligne par ceux de la quatrième ligne (comme pour G) due à ce que les $A^1, \ldots, F^1$ sont regardés comme des fonctions de $\Omega^2 - 2\Phi$, nous trouverons

$$(17) \qquad + 2\rho\varphi E^1\left[X^2\frac{\partial U}{\partial x} + \ldots + XY\left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x}\right) + \ldots\right].$$

Il faut donc compléter G^1 par un terme

$$(IX) \qquad G^{II} = E^{II}\left[X^2\frac{\partial U}{\partial x} + \ldots + XY\left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x}\right) + \ldots\right],$$

qui, introduit dans les termes de l'équation (II), fournit, pour déterminer la fonction E^{II} de h et $\Omega^2 - 2\Phi$, l'équation

$$(X) \qquad E^1 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{K}(E^{II})$$

avec les conditions des moyennes (n° 13)

$$\overline{E^{II}} = 0, \qquad \overline{E^{II}\Omega^2} = 0.$$

Pour compléter les termes isotropes de ce groupe, il nous reste à ajouter les termes que n'introduisent pas les différentiations au premier membre de l'équation

$$\begin{aligned} &F^{II}\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\left(\frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}\right) + \ldots\right] \\ &+ L_1\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\frac{\partial h}{\partial x} + \ldots\right] \\ &+ L_2\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\frac{\partial \sigma}{\partial x} + \ldots\right] \\ &+ L_3\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\frac{dU}{dt} + \ldots\right], \end{aligned}$$

avec les conditions de choc et de moyennes correspondantes.

Dans un champ de force conservatif, il est d'ailleurs extrêmement vraisemblable que les coefficients F, F^{I} et F^{II} des termes rotatifs sont nuls.

24. Comme X, Y, Z sont encore des fonctions de x, y, z, les dérivations de G^{I} par rapport à x, y, z introduiraient encore tout un groupe de termes composés avec $\frac{\partial X}{\partial x}, \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial Z}{\partial x}$, comme G^{I} l'est avec X, Y, Z; puis un autre groupe analogue en $\frac{\partial X}{\partial y}, \frac{\partial Y}{\partial y}, \frac{\partial Z}{\partial y}$, et un autre en $\frac{\partial X}{\partial z}, \frac{\partial Y}{\partial z}, \frac{\partial Z}{\partial z}$. Il en serait de même pour G^{II}. Nous nous trouverions ainsi conduits à introduire dans G un nouveau terme complémentaire G^{III}, linéaire par rapport aux dérivées secondes du potentiel des forces extérieures, dont les coefficients seraient déterminés en fonction de $A^{I}, \ldots, E^{I}, E^{II}$ par des équations de choc analogues à (VIII) et à (X).

Ce terme G^{III} donnerait de même naissance à un terme G^{IV} linéaire par rapport aux dérivées troisièmes du potentiel, et ainsi de suite.

Dans la loi de distribution des vitesses, l'ensemble des termes linéaires par rapport aux dérivées premières des σ, h, U, V, W est donc fourni par la somme

$$G + G^{I} + G^{II} + \ldots.$$

Les termes G^{I}, G^{II}, ... sont obtenus ici pour la première fois; le mode même de développement (par rapport à $\mathfrak{V}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}$), adopté par Maxwell et par Boltzmann, montre suffisamment que ni l'un ni l'autre n'avait pensé que le champ de force extérieur eût un retentissement direct sur la distribution des vitesses. Nous verrons plus loin comment ce retentissement se manifeste sur la viscosité, la conductibilité thermique, etc. [(IV-V) (nos 29-39)].

III. — TERMES COMPLÉMENTAIRES CONTENANT LES DÉRIVÉES SECONDES.

25. Passons maintenant aux termes linéaires par rapport aux dérivées secondes des petites quantités qui définissent l'écart de l'état permanent. Ce sont ceux que nous

obtenons dans l'équation [(II) (n° 10)] en faisant porter dans $G + G^{I} + G^{II}$, les dérivations par rapport à t, x, y, z, sur ces petites quantités elles-mêmes. Nous trouvons ainsi qu'il faut ajouter aux termes déjà considérés dans le premier membre de cette équation tous les suivants (¹), avec $\rho\varphi$ en facteur :

$$
\begin{aligned}
&A\left(\mathfrak{V}\frac{d^2U}{dt^2}+\mathfrak{P}\frac{d^2V}{dt^2}+\mathfrak{W}\frac{d^2W}{dt^2}\right)\\
&+B_1\left(\mathfrak{V}\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial x}+\mathfrak{P}\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial z}\right)+B_2\frac{d^2h}{dt^2}\\
&+C_1\left(\mathfrak{V}\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial x}+\mathfrak{P}\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial y}+\mathfrak{W}\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right)+C_2\frac{d^2\sigma}{dt^2}\\
&+D\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&+E\left[\mathfrak{V}^2\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots+\mathfrak{V}\mathfrak{P}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\ldots\right]\\
&+F\left[\mathfrak{V}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\ldots\right]\\
&+A^{I}\left(X\frac{d^2U}{dt^2}+Y\frac{d^2V}{dt^2}+Z\frac{d^2W}{dt^2}\right)\\
&+B^{I}\left(X\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial x}+Y\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial y}+Z\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial z}\right)\\
&+C^{I}\left(X\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial x}+Y\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial y}+Z\frac{d}{dt}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right)\\
&+F^{I}\left[X\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\ldots\right]\\
&+E^{I}\left[2\mathfrak{V}X\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots+(\mathfrak{P}X+\mathfrak{V}Y)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\ldots\right]\\
&+E^{II}\left[X^2\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial x}+\ldots+(\mathfrak{P}X+\mathfrak{V}Y)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\ldots\right]\\
&+F^{II}\left[(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{P}Z)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+\ldots\right],\\
&+L_1\left[(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{P}Z)\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial x}+\ldots\right]
\end{aligned}
$$

(¹) On verra plus loin dans quelle mesure et pour quelles raisons il vaut mieux ne pas intervertir l'ordre des différentiations lorsque l'une d'elles est faite par rapport à t (n° 29).

$$+ L_2\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\frac{d}{dt}\frac{\partial\sigma}{\partial x} + \dots\right]$$
$$+ L_3\left[(\mathfrak{W}Y - \mathfrak{V}Z)\frac{d^2U}{dt^2} + \dots\right]$$

$$+ A\left[\mathfrak{V}^2\frac{\partial}{\partial x}\frac{dU}{dt} + \dots + \mathfrak{V}\mathfrak{P}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{dU}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{dV}{dt}\right) + \dots\right]$$
$$+ B_1\left(\mathfrak{V}^2\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \dots + 2\,\mathfrak{V}\mathfrak{P}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} + \dots\right)$$
$$+ B_2\left(\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\frac{dh}{dt} + \mathfrak{P}\frac{\partial}{\partial y}\frac{dh}{dt} + \mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\frac{dh}{dt}\right)$$
$$+ C_1\left(\mathfrak{V}^2\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} + \dots + 2\,\mathfrak{V}\mathfrak{P}\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial y} + \dots\right)$$
$$+ C_2\left(\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\frac{d\sigma}{dt} + \mathfrak{P}\frac{\partial}{\partial y}\frac{d\sigma}{dt} + \mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\frac{d\sigma}{dt}\right)$$
$$+ D\left(\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{P}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z}\right)\ (^1)$$
$$+ F\left\{\mathfrak{V}^2\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}\right) + \dots\right.$$
$$\left. + \mathfrak{V}\mathfrak{P}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial z} - \frac{\partial W}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial y} - \frac{\partial V}{\partial z}\right)\right] + \dots\right\}$$
$$+ A^1\left(\mathfrak{V}X\frac{\partial}{\partial x}\frac{dU}{dt} + \dots + \mathfrak{V}Y\frac{\partial}{\partial x}\frac{dV}{dt} + \mathfrak{P}X\frac{\partial}{\partial y}\frac{dU}{dt} + \dots\right)$$
$$+ B^1\left[\mathfrak{V}X\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \dots + (\mathfrak{V}Y + \mathfrak{P}X)\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} + \dots\right]$$
$$+ C^1\left[\mathfrak{V}X\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2} + \dots + (\mathfrak{V}Y + \mathfrak{P}X)\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial y} + \dots\right]$$
$$+ F^1\left[\mathfrak{V}X\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x\,\partial y} - \frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial z}\right) + \dots\right.$$
$$\left. + \mathfrak{V}Y\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z} - \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}\right) + \dots + \mathfrak{P}X\left(\frac{\partial^2 W}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial z}\right) + \dots\right]$$
$$+ E^1\left[2\,\mathfrak{V}^2X\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \dots + \mathfrak{V}(\mathfrak{P}X + \mathfrak{V}Y)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right) + \dots\right]$$
$$+ E^{11}\left[\mathfrak{V}X^2\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \dots + \mathfrak{V}Y^2\frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial x} + \dots\right.$$
$$+ \mathfrak{V}XY\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right) + \dots$$
$$\left. + \mathfrak{V}YZ\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial z} + \frac{\partial^2 W}{\partial x\,\partial y}\right) + \dots\right]$$

---

(1) Je n'écris pas le terme en E qui contiendrait $\mathfrak{V}^3$, $\mathfrak{V}^2\mathfrak{P}$, etc., le nombre des termes de même ordre à écrire ultérieurement pour être complet étant beaucoup trop considérable (n° 26).

$$
\begin{aligned}
&+ F^{(1)}\Big\{+(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{V}Z)\Big[\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\Big)+\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\Big)\\
&\qquad\qquad+\mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\Big)\Big]\\
&\quad+(\mathfrak{V}Z-\mathfrak{W}X)\Big[\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\Big)+\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\Big)\\
&\qquad\qquad+\mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\Big)\Big]\\
&\quad+(\mathfrak{V}X-\mathfrak{V}Y)\Big[\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\Big)+\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\Big)\\
&\qquad\qquad+\mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\Big)\Big]\Big\}\\
&+L_1\Big[(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{V}Z)\Big(\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}+\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial z}\Big)\\
&\quad+(\mathfrak{V}Z-\mathfrak{W}X)\Big(\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y}+\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial y^2}+\mathfrak{W}\frac{\partial^2 h}{\partial y\,\partial z}\Big)\\
&\quad+(\mathfrak{V}X-\mathfrak{V}Y)\Big(\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial z}+\mathfrak{V}\frac{\partial^2 h}{\partial y\,\partial z}+\mathfrak{W}\frac{\partial^2 h}{\partial z^2}\Big)\Big]\\
&+L_2\Big[(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{V}Z)\Big(\mathfrak{V}\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2}+\mathfrak{V}\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x\,\partial y}+\mathfrak{W}\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x\,\partial z}\Big)+\dots\Big]\\
&+L_3\Big[(\mathfrak{W}Y-\mathfrak{V}Z)\Big(\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial x}\frac{dU}{dt}+\mathfrak{V}\frac{\partial}{\partial y}\frac{dU}{dt}+\mathfrak{W}\frac{\partial}{\partial z}\frac{dU}{dt}\Big)+\dots\Big].
\end{aligned}
$$

Dans les parenthèses, ce sont les dérivées qu'il est le plus commode de prendre comme guides pour la symétrie, dans le but de reconnaître les groupes de trois ou de six termes par permutation.

Les polynomes en A, B_2, C_2 du second groupe sont les mêmes que ceux en E, B, C du premier groupe, en faisant abstraction de l'ordre des dérivations (*voir* n° 29). En outre, le polynome en A^1 du second groupe peut être rapproché du polynome en E^1 du premier groupe, mais il ne lui est pas identique.

Il faut donc compléter la fonction G par des termes de même forme, pour les faire apparaître dans le second membre de l'équation (II), dans les termes de choc. Nous désignerons par g l'ensemble de ces termes et nous désignerons les coefficients par les lettres minuscules de mêmes indices et accents que les grandes lettres du n° 25,

en prenant les caractères français $a, b, \ldots, e^2, f^2, l$ pour le premier groupe et grecs pour le second groupe $\alpha, \ldots, \varepsilon^2, \lambda$.

25. Mais ce n'est pas tout. Les différentiations n'ont pas fait apparaître dans le premier membre tous les termes linéaires indépendants de l'orientation des axes que l'on peut former avec C, C, Ψ et X, Y, Z au premier et au second degré dans les coefficients. Je désignerai par χ l'ensemble de ces nouveaux termes, et j'écrirai leurs coefficients en lettres italiques.

$$
\begin{aligned}
-\chi = {} & \mathfrak{C}\,\mathrm{X} - \mathfrak{C}\,\mathrm{Y} - \mathfrak{C}\,\mathrm{Z} \quad \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} - \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y} - \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z} \cdot \\
& \mathfrak{C}^2\,\mathrm{X}^2 - \mathfrak{C}^2\,\mathrm{Y}^2 - \mathfrak{C}^2\,\mathrm{Z}^2 \quad \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} - \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y} - \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z} \\
-\mathfrak{a} & \quad \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{a}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{X} & - \mathfrak{b}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{Y} - \mathfrak{c}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{Z} \quad \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{a}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{X}^2 & - \mathfrak{b}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{Y}^2 - \mathfrak{c}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{Z}^2 \quad \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{C} & \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{X} & - \mathfrak{C}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{Y} - \mathfrak{C}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{Z} \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{X}^2 & - \mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{Y}^2 - \mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{Z}^2 \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} \\
-\mathfrak{b}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{X} & \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \ldots - 2\,\mathrm{Y} - 2\,\mathrm{X} \quad \frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} - \ldots \\
-\mathfrak{b}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{X}^2 & \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - \ldots - 2\,\mathrm{X}\,\mathrm{Y}\,\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} - \ldots \\
-\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}\,\mathrm{X} & \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \ldots - 2\,\mathrm{Y} - 2\,\mathrm{X} \quad \frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} - \ldots \\
-\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^2\,\mathrm{X}^2 & \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \ldots - 2\,\mathrm{X}\,\mathrm{Y}\,\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y} - \ldots \\
-\chi = {} & \Big[2\,\mathrm{X} \quad \frac{\partial^2 \mathrm{W}}{\partial x\,\partial y} - \frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial x\,\partial z} \Big) - \ldots \\
& \quad - 2\,\mathrm{Y} - 2\,\mathrm{X} \Big(\frac{\partial^2 \mathrm{U}}{\partial x\,\partial z} - \frac{\partial^2 \mathrm{W}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \mathrm{W}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial z\,\partial y} \Big) - \ldots \Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\mathcal{F}^{II}\left[2X^2\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x\,\partial y}-\frac{\partial^2 V}{\partial x\,\partial z}\right)+\dots\right.\\
&\qquad\left.+XY\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z}-\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 V}{\partial y\,\partial z}\right)+\dots\right]\\
&+\mathcal{L}_1\left\{\mathcal{O}\left[\Delta U-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right]+\dots\right\}\\
&+\mathcal{L}_2\left\{X\left[\Delta U-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right]+\dots\right\}\\
&+\mathcal{L}_3\left\{(\mathcal{Y}Y-\mathcal{Z}Z)\left[\Delta U-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right]+\dots\right\}.
\end{aligned}
$$

Je laisse systématiquement de côté les termes dont les coefficients seraient du troisième degré en $\mathcal{O}, \dots, Z$; mais j'espère n'avoir oublié aucun de ceux du deuxième degré.

Je laisserai donc aussi de côté les termes en $\mathcal{E}$, $\mathcal{E}^{I}$, $\mathcal{E}^{II}$, deuxième groupe.

Ces coefficients sont toujours des fonctions de h et de $\Omega^2 - 2\Phi$, déterminés par un ensemble d'équations de choc que nous pouvons écrire immédiatement, grâce à ces notations symétriques :

$$A\mathcal{O} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(a\,\mathcal{O}), \qquad \dots,$$

$$B_1 + B_2)\mathcal{O} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(b_1\mathcal{O}), \qquad \dots,$$

$$(C_1 + C_2)\mathcal{O} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(c_1\mathcal{O}), \qquad \dots,$$

$$B_2 = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(b_2), \qquad C_2 = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(c_2)$$

$$D + (E + A)\mathcal{O}^2 = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(d + e\,\mathcal{O}^2), \qquad \dots.$$

$$(E + A)\mathcal{O}\mathcal{Y} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(e\,\mathcal{O}\mathcal{Y}), \qquad \dots,$$

$$F\mathcal{O} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(f\mathcal{O}), \qquad \dots,$$

$$A^{I} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(a^{I}), \qquad B^{I} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(b^{I}), \qquad C^{I} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(c^{I}),$$

$$F^{I} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(f^{I}), \qquad E^{II} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(e^{II}),$$

$$E^{I}\mathcal{O} = \frac{\rho}{m}\mathcal{K}(e^{I}\mathcal{O}), \qquad \dots,$$

$$F^{II}\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(f^{II}\mathfrak{V}), \quad \ldots,$$

$$L_1\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(l_1\mathfrak{V}), \quad \ldots,$$

$$L_2\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(l_2\mathfrak{V}), \quad \ldots,$$

$$L_3\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(l_3\mathfrak{V}), \quad \ldots,$$

$$B_1\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\beta_1\mathfrak{V}^2 + \mathfrak{B}), \quad \ldots.$$

$$B_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\beta_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots,$$

$$C_1\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\gamma_1\mathfrak{V}^2 + \mathfrak{C}), \quad \ldots.$$

$$C_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\gamma_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots,$$

$$D\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\delta\mathfrak{V}), \quad \ldots.$$

$$F\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\psi\mathfrak{V}^2), \quad \ldots.$$

$$F\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\psi\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots,$$

$$A^I\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\alpha^I\mathfrak{V}), \quad \ldots, \qquad B^I\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\beta^I\mathfrak{V}), \quad \ldots,$$

$$C^I\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\gamma^I\mathfrak{V}), \quad \ldots, \qquad F^I\mathfrak{V} = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\psi^I\mathfrak{V}), \quad \ldots.$$

$$F^{II}\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\psi^{II}\mathfrak{V}^2), \quad \ldots.$$

$$F^{II}\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\psi^{II}\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots.$$

$$L_1\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_1\mathfrak{V}^2), \quad \ldots.$$

$$L_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_1\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots.$$

$$L_2\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_2\mathfrak{V}^2), \quad \ldots.$$

$$L_2\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_2\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots$$

$$L_3\mathfrak{V}^2 = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_3\mathfrak{V}^2), \quad \ldots$$

$$L_3\mathfrak{V}\mathfrak{V}' = \frac{\rho}{m}\mathfrak{H}(\lambda_3\mathfrak{V}\mathfrak{V}'), \quad \ldots.$$

Pour tous les coefficients de $\mathcal{G}$, les termes de choc sont nuls, à l'exception de $\mathfrak{V}$ et Θ déjà employés.

On peut se demander si le carré de la force $X^2+Y^2+Z^2$, ici $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)^2$, ne devrait pas être introduit dans les coefficients, comme h et $\Omega^2-2\Phi$, et peut-être aussi $\Delta_2\Phi$; mais rien ne l'indique jusqu'à présent.

27. Ces coefficients sont en outre soumis aux conditions générales de moyennes (n° 13) que j'écris dans le même ordre que les précédentes, sans détailler pour les trois directions :

$$\overline{a\,\mathcal{O}^2}=0,\qquad \overline{b_1\,\mathcal{O}^2}=0,\qquad \overline{c_1\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{b_2}=0,\qquad \overline{c_2}=0,\qquad \overline{d}+\overline{e\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{b_2\,\Omega^2}=0,\qquad \overline{c_2\,\Omega^2}=0,\qquad \overline{d\,\Omega^2}+\overline{e\,\mathcal{O}^2\Omega^2}=0,\qquad \overline{f\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{a^{\mathrm{I}}}=\overline{b^{\mathrm{I}}}=\overline{c^{\mathrm{I}}}=\overline{f^{\mathrm{I}}}=\overline{e^{\mathrm{II}}}=0,$$

$$\overline{a^{\mathrm{I}}\Omega^2}=\overline{b^{\mathrm{I}}\Omega^2}=\overline{c^{\mathrm{I}}\Omega^2}=\overline{f^{\mathrm{I}}\Omega^2}=\overline{e^{\mathrm{II}}\Omega^2}=0,\qquad \overline{e^{\mathrm{I}}\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{f^{\mathrm{II}}\mathcal{O}^2}=\overline{l_1\,\mathcal{O}^2}=\overline{l_2\,\mathcal{O}^2}=\overline{l_3\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{\beta_1\,\mathcal{O}^2}+\overline{\mathfrak{V}}=0,\qquad \overline{\beta_1\,\mathcal{O}^2\Omega^2}+\overline{\mathfrak{V}\,\Omega^2}=0,$$

$$\overline{\gamma_1\,\mathcal{O}^2}+\overline{\Theta}=0,\qquad \overline{\gamma_1\,\mathcal{O}^2\Omega^2}+\overline{\Theta\,\Omega^2}=0,$$

$$\overline{\delta\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{\psi\,\mathcal{O}^2}=0,\qquad \overline{\psi\,\mathcal{O}^2\Omega^2}=0,$$

$$\overline{\alpha^{\mathrm{I}}\,\mathcal{O}^2}=\overline{\beta^{\mathrm{I}}\,\mathcal{O}^2}=\overline{\gamma^{\mathrm{I}}\,\mathcal{O}^2}=\overline{\psi^{\mathrm{I}}\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{\psi^{\mathrm{II}}\,\mathcal{O}^2}=\overline{\lambda_1\,\mathcal{O}^2}=\overline{\lambda_2\,\mathcal{O}^2}=\overline{\lambda_3\,\mathcal{O}^2}=0,$$

$$\overline{\psi^{\mathrm{II}}\,\mathcal{O}\,\Omega^2}=\overline{\lambda_1\,\mathcal{O}^2\Omega^2}=\overline{\lambda_2\,\mathcal{O}^2\Omega^2}=\overline{\lambda_3\,\mathcal{O}^2\Omega^2}=0,$$

et les équations analogues pour les termes de $\mathcal{G}$.

Telles sont toutes les conditions qui définissent les coefficients du terme complémentaire $g+\mathcal{G}$.

Dans un champ de force conservatif, il est d'ailleurs extrêmement probable que les coefficients de tous les termes rotatifs impairs sont nuls

$$(f,\ f^{\mathrm{I}},\ \psi,\ \psi^{\mathrm{I}},\ \mathfrak{V}_2,\ \Theta_2,\ \mathcal{F}^{\mathrm{I}},\ \mathcal{F}^{\mathrm{II}},\ \mathcal{L}_3).$$

28. Nous avons été conduits à cet ensemble de termes

$g + \mathcal{G}$ en examinant les conséquences de la présence des termes G, dans le premier membre de l'équation (II).

Nous pourrions de même, en portant g et $\mathcal{G}$ dans le premier membre de l'équation (II), constater la nécessité de nouveaux termes dépendant des dérivées troisièmes des petites quantités qui définissent l'écart de l'état permanent, etc.

Mais on peut douter que les doubles produits des dérivées premières de ces quantités soient légitimement négligés par rapport aux dérivées d'ordre élevé; car ces dérivées ne sont sensibles que si les dérivées d'ordre moindre sont grandes dans les mêmes régions ou dans les régions voisines. L'approximation poussée plus loin sur les termes linéaires par rapport aux dérivées d'ordre élevé serait donc illusoire.

M'arrêtant donc aux termes précédemment obtenus, de même ordre que ceux introduits par Maxwell dans son Mémoire de 1879 je me bornerai à faire remarquer que ces termes sont bien plus nombreux que ceux que Maxwell avait obtenus par une méthode qui n'assurait pas l'énumération complète. La modification apportée dans la distribution des vitesses moléculaires par le mouvement d'ensemble, varié, au milieu d'un champ de force conservatif est donc bien plus profonde qu'on ne l'avait imaginé jusqu'ici.

IV. — Équations du mouvement.

29. L'expression complète de $\mathbf{F}$

$$\mathbf{F} = \left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-h\Omega^2}(1 + G + G^1 + G^1 + g + \mathcal{G}),$$

que nous venons d'obtenir ne dépend pas explicitement de x, y, z et du temps t; elle n'en dépend que par l'intermédiaire de h, et des petites dérivées de la vitesse, de la vitesse de déformation, de la vitesse de rotation, etc.

Pour obtenir $\mathbf{F}$, nous avons supposé que nous suivions

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

un parallélépipède entraîné dans le mouvement d'ensemble du gaz; l'expression obtenue est parfaitement générale, elle s'applique en un point quelconque du gaz, à une époque quelconque. Dans les dérivations par rapport au temps, nous pourrons regarder l'état du gaz comme défini à la manière d'Euler pour le gaz qui passe au point x, y, z à l'époque t, en nous rappelant seulement que pour toutes les quantités qui entrent dans $\mathbf{F}$ et, par conséquent, pour $\mathbf{F}$ elle-même, la dérivée $\frac{\partial}{\partial t}$ étant prise à x, y, z constants, la dérivée $\frac{d}{dt}$ en suivant le gaz dans son mouvement d'ensemble est donnée par

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathrm{U}\frac{\partial}{\partial x} + \mathrm{V}\frac{\partial}{\partial y} + \mathrm{W}\frac{\partial}{\partial z}.$$

Il est bien entendu que, dans l'expression même de $\mathbf{F}$, les dérivées par rapport au temps devront être mises en harmonie avec les variables indépendantes choisies; si nous adoptons désormais le point de vue d'Euler, les $\frac{d}{dt}$ dans $\mathbf{F}$ devront partout être remplacées par leurs expressions développées, ce qui fera apparaître un certain nombre de termes en U, V, W dépendant du choix particulier d'axes immobiles que l'on aura fait

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dt^2} = {} & \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2\,\mathrm{U}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial t} + 2\,\mathrm{V}\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial t} + 2\,\mathrm{W}\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t} \\ & + \mathrm{U}^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathrm{V}^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \mathrm{W}^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ & + 2\,\mathrm{VW}\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z} + 2\,\mathrm{UW}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z} + 2\,\mathrm{UV}\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} \\ & + \mathrm{U}\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x} + \frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y} + \frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial z}\right) + \mathrm{V}(\ldots) + \mathrm{W}(\ldots);\end{aligned}$$

enfin

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{d}{dt} = \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{U}\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{V}\frac{\partial}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{W}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

n'est pas égal à

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial t} + U\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} + W\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z},$$

mais, à notre degré d'approximation, la différence ne joue aucun rôle, car elle consiste en carrés ou doubles produits des petites quantités, comme la troisième ligne de $\frac{d^2}{dt^2}$, et nous négligeons ces termes, partout, comme étant du second ordre de petitesse.

Dans la mise en équation au point de vue d'Euler, il n'est donc pas exact que **F** soit indépendant de la vitesse d'ensemble.

30. Examinons maintenant par quelles propriétés apparentes du mouvement du gaz se révéleront les profondes modifications, que nous venons de décrire, dans la distribution des vitesses moléculaires. Formons pour cela les équations du mouvement de translation apparent d'un élément de volume du gaz.

Considérons un parallélépipède $2a$, $2b$, $2c$, de centre x, y, z, immobile. La quantité de mouvement ρU du gaz contenu augmente de $\frac{\partial}{\partial t}(\rho U)\,dt$ pendant l'intervalle dt. Cette augmentation est due à plusieurs causes que nous allons étudier l'une après l'autre :

1° Action des forces extérieures.

2° Rencontres à l'intérieur du parallélépipède.

3° Échanges de molécules à travers la surface du parallélépipède.

1° L'action de la force extérieure X, Y, Z (que je suppose dériver d'un potentiel) produit l'augmentation $\rho X\,dt$, $\rho Y\,dt$, $\rho Z\,dt$.

2° Dans une rencontre entre deux molécules, le mouvement du centre de gravité de l'ensemble se conserve ; donc la quantité de mouvement de la totalité des molécules

n'est pas changée par les chocs mutuels. Le terme de choc est nul dans l'équation des quantités de mouvement.

3° Les échanges de molécules à travers les faces du parallélépipède font entrer dans celui-ci des quantités de mouvement extérieures, et réciproquement.

A travers une face $4bc$ de coordonnées x, y, z, les molécules de vitesse absolue $\mathfrak{U}+\mathrm{U}$, $\mathfrak{V}+\mathrm{V}$, $\mathfrak{W}+\mathrm{W}$ transportent par seconde des quantités de mouvement

$$\begin{aligned}
&4bc\,\rho(\mathfrak{U}+\mathrm{U})^2\mathbf{F} && \text{parallèle à } \mathrm{O}x,\\
&4bc\,\rho(\mathfrak{U}+\mathrm{U})(\mathfrak{V}+\mathrm{V})\mathbf{F} && \text{» } \mathrm{O}y,\\
&4bc\,\rho(\mathfrak{U}+\mathrm{U})(\mathfrak{W}+\mathrm{W})\mathbf{F} && \text{» } \mathrm{O}z,
\end{aligned}$$

et l'ensemble des molécules transporte au total, dans le sens positif

$$\begin{aligned}
4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}+\mathrm{U})^2 &= 4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}^2) + 4bc\rho\,\mathrm{U}^2,\\
4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}+\mathrm{U})(\mathfrak{V}+\mathrm{V}) &= 4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}\mathfrak{V}) + 4bc\rho\,\mathrm{UV},\\
4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}+\mathrm{U})(\mathfrak{W}+\mathrm{W}) &= 4bc\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}\mathfrak{W}) + 4bc\rho\,\mathrm{UW},
\end{aligned}$$

en adoptant la notation

$$\int\!\!\int\!\!\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{Q}\mathbf{F}\,d\mathfrak{U}\,d\mathfrak{V}\,d\mathfrak{W} = \mathfrak{M}(\mathrm{Q}),$$

et se rappelant que l'on a par définition

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}(1) &= 1,\\
\mathfrak{M}(\mathfrak{U}) = \mathfrak{M}(\mathfrak{V}) &= \mathfrak{M}(\mathfrak{W}) = 0.
\end{aligned}$$

De ces expressions on déduit facilement que la quantité de mouvement parallèle à $\mathrm{O}x$ introduite en excès à travers la surface entière du parallélépipède fixe est

$$-8abc\,dt\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial x}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}^2) + \frac{\partial}{\partial y}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}\mathfrak{V}) + \frac{\partial}{\partial z}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{U}\mathfrak{W})\\
&+\frac{\partial}{\partial x}(\rho\mathrm{U}^2) \quad + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\mathrm{UV}) \quad + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\mathrm{UW}).
\end{aligned}\right.$$

31. L'équation des quantités de mouvement parallèles

à Ox, s'écrira donc

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho U) = \rho X - \frac{\partial}{\partial x}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}^2) - \frac{\partial}{\partial y}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{P}) - \frac{\partial}{\partial z}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{W})$$
$$- \frac{\partial}{\partial x}\rho U^2 \qquad - \frac{\partial}{\partial y}\rho UV \qquad - \frac{\partial}{\partial z}\rho UW,$$

ou, en faisant passer la seconde ligne dans le premier membre, et tenant compte de l'équation de conservation de la matière (1) (n° 3)

$$\rho\frac{\partial U}{\partial t} + \rho U\frac{\partial U}{\partial x} + \rho V\frac{\partial U}{\partial y} + \rho W\frac{\partial U}{\partial z}$$
$$= \rho X - \frac{\partial}{\partial x}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}^2) - \frac{\partial}{\partial y}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{P}) - \frac{\partial}{\partial z}\rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{W}),$$

Telle est l'équation fondamentale du mouvement d'ensemble des gaz donnée pour la première fois, je crois, par Maxwell, en 1868.

Le premier membre est égal à $\rho\dfrac{dU}{dt}$.

32. Les échanges à travers les surfaces provenant de la mobilité individuelle des molécules équivalent donc à l'action des forces normales et tangentielles qu'on introduit dans l'hydrodynamique ordinaire, à condition de poser

$$X_x = \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}^2), \qquad X_y = Y_x = \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{P}).$$

Voyons ce que sont ces moyennes, prises par rapport à la distribution réelle $\mathbf{F}$; continuons à noter par un trait les moyennes prises par rapport à la distribution permanente de Maxwell (n° 15); il vient

$$\mathfrak{M}(\mathfrak{V}^2) = \overline{\mathfrak{V}^2} + \overline{G\mathfrak{V}^2} + \overline{G'\mathfrak{V}^2} + \overline{G''\mathfrak{V}^2} + \overline{g\mathfrak{V}^2} + \overline{\mathcal{G}\mathfrak{V}^2},$$
$$\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\mathfrak{P}) = \overline{\mathfrak{V}\mathfrak{P}} + \overline{G\mathfrak{V}\mathfrak{P}} + \overline{G'\mathfrak{V}\mathfrak{P}} + \overline{G''\mathfrak{V}\mathfrak{P}} + \overline{g\mathfrak{V}\mathfrak{P}} + \overline{\mathcal{G}\mathfrak{V}\mathfrak{P}}.$$

Reportons-nous aux expressions de $G, \ldots, \mathcal{G}$.

Tous les termes qui contiennent des puissances impaires d'une ou de plusieurs des vitesses $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{W}$, sont nuls dans

les moyennes prises par rapport à la distribution permanente.

Beaucoup d'autres sont nuls par suite des relations qu'impose aux valeurs moyennes des coefficients la signification de ρ, U, V, W, h (n°s 15, 22, 23, 27), et il reste seulement

$$\begin{aligned}\mathfrak{R}(\mathfrak{V}^2)-\frac{1}{3}\overline{\Omega^2} = &+\overline{\mathrm{D}\Omega^2}\left[\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{5}\right)\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y}+\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}\right)-\frac{2}{5}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\right]\\ &+\overline{d\Omega^2}\left[\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{5}\right)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial y}+\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial z}\right)-\frac{2}{5}\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial x}\right]\\ &+\overline{\mathfrak{h}\Omega^2}\left[\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{5}\right)\Delta_2 h-\frac{2}{5}\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right]\\ &+\overline{\Theta\Omega^2}\left[\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{5}\right)\Delta\sigma-\frac{2}{5}\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}\right]\\ &+\overline{\Psi\Omega^4}\,\frac{2}{15}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial y}-\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial z}\right);\end{aligned}$$

et de même

$$\begin{aligned}\mathfrak{I}\mathfrak{R}(\mathfrak{V}\mathfrak{V}) = &-\frac{\overline{\mathrm{D}\Omega^2}}{5}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y}\right)-\frac{\overline{d\Omega^2}}{5}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x}+\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial y}\right)\\ &-\frac{\overline{\mathfrak{h}\Omega^2}}{5}\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y}-\frac{\overline{\Theta\Omega^2}}{5}\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial y}\\ &+\frac{\overline{\Psi\Omega^4}}{15}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial z}-\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \mathrm{W}}{\partial y}-\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial z}\right)\right].\end{aligned}$$

33. Dans ces deux expressions et dans celles qu'on en déduit par symétrie, la première ligne correspond aux termes de viscosité proprement dite telle qu'elle a été introduite par Stokes dans l'hydrodynamique.

La troisième ligne correspond aux forces d'origine thermique, introduites pour la première fois par Maxwell dans son Mémoire de 1879 (*On stresses arising from inequalities of temperature*).

Les autres termes sont nouveaux : ceux de la seconde ligne dépendent de l'accélération de la déformation comme ceux de Stokes de la vitesse de déformation; ceux de la quatrième ligne dépendent des inégalités de σ, logarithme de la densité, comme ceux de Maxwell dépendent des

inégalités de h, l'inverse de la température absolue; enfin ceux de la dernière ligne dépendent des inégalités de la rotation élémentaire.

34. Notre analyse, applicable à une loi d'action moléculaire quelconque, choc ou rencontre, nous donne bien, dans les équations du mouvement d'ensemble, tous les termes déjà connus, avec leur forme générale, en particulier avec le rapport des deux coefficients de viscosité par condensation et par glissement adopté hypothétiquement par Stokes et retrouvé par Maxwell; elle nous indique l'existence probable d'autres termes analogues, mais elle laisse inconnues les relations entre leurs différents coefficients, comme reste inconnue la loi d'action moléculaire.

Pourquoi Maxwell n'a-t-il pas rencontré ces nouveaux termes, avec la répulsion r^{-5}? Serait-ce qu'ils ont des coefficients généralement nuls, et que leur introduction par les considérations de symétrie est illusoire? ou que ces coefficients sont nuls dans le cas de la répulsion r^{-5}? Des considérations d'homogénéité vont nous renseigner à ce sujet.

Les formules montrent que D est un temps, d le carré d'un temps; $\mathfrak{V}$ est le carré d'une longueur multiplié par le carré d'une vitesse; Θ est le carré d'une longueur, enfin ψ est le carré d'une longueur divisé par le cube d'une vitesse.

Il est désormais facile de voir que c'est l'emploi du développement de ζ par rapport aux puissances entières de $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{W}$, et sa méthode, aussi artificielle qu'ingénieuse, de calcul des coefficients qui ont empêché Maxwell de rencontrer les nouveaux termes.

1° La seconde ligne en $\overline{d\Omega^2}$ aurait dû être écrite; Maxwell l'a négligée systématiquement en admettant que pour la détermination des coefficients on pouvait effacer ces termes des équations du mouvement.

2° La quatrième ligne aurait été rencontrée, si, au lieu d'écrire seulement des termes en $\mathfrak{V}^2$, $\mathfrak{V}\mathfrak{P}$, etc., on avait écrit aussi les termes analogues en $\frac{\mathfrak{V}^2}{\Omega^2}$, $\frac{\mathfrak{V}\mathfrak{P}}{\Omega^2}$.

3° Quant à dernière ligne, il ne paraît guère douteux que, dans le champ de force conservatif, elle doit disparaître, pour les raisons déjà indiquées plus haut (n° 14, note 1; n° 23, n° 27).

V. — Équation de l'énergie.

35. L'énergie mécanique totale de l'unité de volume de gaz est, avec les notations déjà employées,

$$\mathcal{E} = \frac{\rho}{2}\,\mathfrak{M}(\Omega^2) + \frac{\rho}{2}\,(U^2+V^2+W^2) - \rho\Phi + \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I}),$$

— Φ étant l'énergie potentielle des forces extérieures et $\mathfrak{I}$ l'énergie interne des molécules par unité de masse.

On a d'ailleurs imposé aux coefficients des termes complémentaires $G + G' + G'' + g + \mathcal{G}$, la condition que

$$\mathfrak{M}(\Omega^2) = \overline{\Omega^2}\,\frac{3}{2h}.$$

Dans les chocs l'énergie se conserve; il n'y aura donc pas de termes de choc dans l'équation de variation de l'énergie.

Le même raisonnement qu'au n° 29 donnera l'équation générale, pour la masse de gaz qui passe actuellement en x, y, z (variables d'Euler),

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\rho}{2}\,\overline{\Omega^2} + \frac{\rho}{2}\,(U^2+V^2+W^2) - \rho\Phi + \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I})\right] \\
&= -\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\rho}{2}\,\mathfrak{M}(\Omega^2 U) + \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I}U) + \frac{\rho}{2}\,U\,\overline{\Omega^2}\right.\right. \\
&\qquad\left. + \frac{\rho}{2}\,U(U^2+V^2+W^2) - \rho U\Phi + \rho U\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I})\right] \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\rho}{2}\,\mathfrak{M}(\Omega^2 V) + \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I}V) + \frac{\rho}{2}\,V\,\overline{\Omega^2}\right. \\
&\qquad\left. + \frac{\rho}{2}\,V(U^2+V^2+W^2) - \rho V\Phi + \rho V\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I})\right] \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\rho}{2}\,\mathfrak{M}(\Omega^2 W) + \rho\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I}W) + \frac{\rho}{2}\,W\,\overline{\Omega^2}\right. \\
&\qquad\left.\left. + \frac{\rho}{2}\,W(U^2+V^2+W^2) - \rho W\Phi + \rho W\,\mathfrak{M}(\mathfrak{I})\right]\right\},
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
&\frac{\rho}{2}\frac{d}{dt}\overline{\Omega^2}+\frac{\rho}{2}\frac{d}{dt}(U^2+V^2+W^2)+\rho\frac{d}{dt}\mathfrak{M}(\mathfrak{I})\\
&\quad=\rho(U\Phi'_x+V\Phi'_y+W\Phi'_z)\\
&\qquad-\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\rho}{2}\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{U})+\rho\mathfrak{M}(\mathfrak{I}\mathfrak{U})\right]\\
&\qquad-\frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{\rho}{2}\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{V})+\rho\mathfrak{M}(\mathfrak{I}\mathfrak{V})\right]\\
&\qquad-\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{\rho}{2}\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{W})+\rho\mathfrak{M}(\mathfrak{I}\mathfrak{W})\right]\Big\}.
\end{aligned}$$

Le second terme du premier membre est l'accroissement de force vive du mouvement d'ensemble; les équations du mouvement permettent de l'exprimer comme la somme du travail des forces extérieures et du travail des forces fictives X_x, X_y, ..., Z_z.

La première ligne du second membre est le travail des forces extérieures.

36. La forme de théorie que nous avons développée ne nous fournissant aucun renseignement sur l'énergie interne, qui est supposée invariable dans la recherche de la fonction complémentaire $G+G^{I}+G^{II}+g+\mathcal{G}$, nous devons effacer tous les termes qui en dépendent. Reste à évaluer le terme $\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{U})$ et les symétriques. On a

$$\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{U})=\overline{(G+G^{I}+G^{II}+g+\mathcal{G})\Omega^2\mathfrak{U}},$$

car

$$\overline{\Omega^2\mathfrak{U}}=0.$$

Toujours en tenant compte de la signification de ρ, U, V, W, h (n° 13) et du fait que les termes impairs sont nuls d'eux-mêmes dans les moyennes, on trouve facilement

$$\begin{aligned}
\mathfrak{M}(\Omega^2\mathfrak{U})=\frac{1}{3}\Big\{&\overline{A\Omega^4}\frac{dU}{dt}+\overline{B_1\Omega^4}\frac{\partial h}{\partial x}+\overline{C_1\Omega^4}\frac{\partial\sigma}{\partial x}+\overline{F\Omega^4}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)\\
&+\overline{E^{I}\Omega^4}\left(X\frac{\partial U}{\partial x}+Y\frac{\partial U}{\partial y}+Z\frac{\partial U}{\partial z}+X\frac{\partial U}{\partial x}+Y\frac{\partial V}{\partial x}+Z\frac{\partial W}{\partial x}\right)\\
&+\text{termes dépendant des dérivées secondes}
\end{aligned}$$

37. Seul le second terme, qui dépend de h, et correspond à la conductibilité thermique, a été jusqu'ici considéré

comme nécessaire, et introduit par Maxwell dans l'équation de l'énergie. On considérait tout accroissement de l'énergie de l'unité de masse comme produit par le travail des forces tant intérieures qu'extérieures, et par conductibilité calorifique (1). Le développement qui précède montre que pour un corps formé de molécules animées de mouvements individuels, dont aucun élément de volume ne conserve une composition moléculaire invariable, cette séparation des phénomènes en mécaniques et thermiques est illusoire, et que l'addition de la conductibilité est tout à fait insuffisante pour fournir le phénomène complet.

Le troisième terme indique des échanges d'énergie de proche en proche, une conductibilité réglée par les inégalités de densité; le premier terme, une conductibilité réglée par les inégalités d'accélération.

Laissons de côté le quatrième terme, comme vraisemblablement nul dans un champ de force conservatif; le cinquième terme indiquerait des échanges d'énergie de proche en proche, commandés à la fois par le champ de force et par la vitesse de déformation.

38. Ne conservons pour écrire l'équation de variation d'énergie que les termes de la première ligne, et utilisons les équations des quantités de mouvement pour éliminer la force vive du mouvement d'ensemble, il viendra

$$+U\left(\frac{\partial}{\partial x}X_x+\frac{\partial}{\partial y}X_y+\frac{\partial}{\partial z}X_z\right)+V\left(\frac{\partial}{\partial x}Y_x+\frac{\partial}{\partial y}Y_y+\frac{\partial}{\partial z}Y_z\right)+W\left(\frac{\partial}{\partial x}Z_x+\frac{\partial}{\partial y}Z_y+\frac{\partial}{\partial z}Z_z\right)$$

$$-\frac{1}{3}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\overline{A\Omega^4}\dfrac{\partial U}{\partial t}\right)+\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\overline{A\Omega^4}\dfrac{\partial V}{\partial t}\right)+\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\overline{A\Omega^4}\dfrac{\partial W}{\partial t}\right)\\ +\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\overline{B_1\Omega^4}\dfrac{\partial h}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\overline{B_1\Omega^4}\dfrac{\partial h}{\partial y}\right)+\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\overline{B_1\Omega^4}\dfrac{\partial h}{\partial z}\right)\\ +\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\overline{C_1\Omega^4}\dfrac{\partial \sigma}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\overline{C_1\Omega^4}\dfrac{\partial \sigma}{\partial y}\right)+\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\overline{C_1\Omega^4}\dfrac{\partial \sigma}{\partial z}\right)-\ldots.\end{array}\right.$$

(1) Ainsi que par rayonnement de sources extérieures que nous ne considérons pas ici, mais qu'il n'est nullement impossible d'introduire dans une théorie moléculaire plus complète.

39. Les circonstances qui influent sur les échanges d'énergie de proche en proche sont bien plus complexes encore que nous ne les avons décrites jusqu'ici; un très grand nombre des termes de $g+\mathcal{G}$ subsistent dans $\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\Omega^2)$; écrivons-les maintenant :

Termes qui dépendent des dérivées secondes dans $\mathfrak{M}(\mathfrak{V}\Omega^2)$:

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\overline{a\Omega^4}\,\frac{d^2U}{dt^2}+\overline{b_1\Omega^4}\,\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial x}+\overline{c_2\Omega^4}\,\frac{d}{dt}\frac{\partial\sigma}{\partial x}\\
&+\overline{e^1\Omega^4}\left[2X\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial x}+Y\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial y}+\frac{\partial V}{\partial x}\right)+Z\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial z}+\frac{\partial W}{\partial x}\right)\right]\\
&+\overline{\delta\Omega^4}\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&+\overline{\alpha^1\Omega^4}\left(X\frac{d}{dt}\frac{\partial U}{\partial x}+Y\frac{d}{dt}\frac{\partial V}{\partial y}+Z\frac{d}{dt}\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&+\overline{\beta^1\Omega^4}\left(X\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}+Y\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y}+Z\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial z}\right)\\
&+\overline{\gamma^1\Omega^4}\left(X\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}+Y\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial y}+Z\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial z}\right)\\
&+\overline{\mathfrak{a}^1\Omega^4}\,X\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\\
&+\overline{\mathfrak{b}^1\Omega^4}\,X\Delta h\\
&+\overline{\mathfrak{c}^1\Omega^4}\,X\Delta\sigma\\
&+\overline{\mathfrak{b}_1^1\Omega^4}\left(X\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}+Y\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial y}+Z\frac{\partial^2 h}{\partial x\,\partial z}\right)\\
&+\overline{\mathfrak{c}_1^1\Omega^4}\left(X\frac{\partial^2\sigma}{\partial x^2}+Y\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,dy}+Z\frac{\partial^2\sigma}{\partial x\,\partial z}\right)\\
&+\overline{f^{11}\Omega^4}\left[Z\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)-Y\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial y}\right)\right]\\
&+\overline{l_1\Omega^4}\left(Z\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial y}-Y\frac{d}{dt}\frac{\partial h}{\partial x}\right)\\
&+\overline{l_2\Omega^4}\left(Z\frac{d}{dt}\frac{\partial\sigma}{\partial y}-Y\frac{d}{dt}\frac{\partial\sigma}{dx}\right)\\
&+\overline{l_3\Omega_4}\left(Z\frac{d^2V}{dt^2}-Y\frac{d^2W}{dt^2}\right)\\
&+\overline{\mathfrak{L}_1\Omega^4}\left[\Delta U-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right],
\end{aligned}
\right.
\qquad \frac{1}{3}
$$

$$
+\frac{1}{3}\left\{
\begin{aligned}
&\overline{f\Omega^4}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)\\
&\quad+\overline{\psi^1\Omega^4}\left[X\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+Y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial z}-\frac{\partial W}{\partial x}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\left.+Z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial U}{\partial x}\right)\right]\\
&\quad+\overline{\mathfrak{F}^1\Omega^4}\left[X\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)+Y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial y}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\left.+Z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial W}{\partial x}-\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\\
&\quad+\overline{\mathfrak{L}_3\Omega^4}\left\{Z\left[\Delta V-\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right]\right.\\
&\qquad\qquad\left.+Y\left[\Delta W-\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial W}{\partial z}\right)\right]\right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Le second groupe est formé des termes rotatifs vraisemblablement nuls.

Quiconque adopte le point de vue de la théorie cinétique, que la diffusion des gaz semble imposer invinciblement, ne peut pas être surpris de trouver le point de vue thermique ordinaire insuffisant pour rendre compte des échanges d'énergie de proche en proche; on voit à quelle extrême complication on se trouve conduit par la seconde approximation, et comment le champ de force intervient dans la conduction de l'énergie.

CONCLUSION.

Les termes de viscosité thermique introduits par Maxwell fournissent les forces motrices en action dans le radiomètre de Crookes. Il semble difficile de douter que les termes correspondants jonent un rôle capital dans la théorie des flammes, et, si je ne me trompe, que leur conflit avec les termes analogues, nouvellement introduits, qui dépendent de la densité détermine le passage du régime de combustion au régime d'explosion. Mais avant de développer ces conséquences il faudrait établir jusqu'au même point la théorie cinétique des mélanges gazeux; ce que je

compte faire prochainement. Il faudrait aussi examiner dans quelle mesure ces nouveaux termes sont accessibles à l'observation; c'est ce que j'indiquerai plus tard, si je réussis à les mettre en évidence.

NOTE RELATIVE AUX MOYENNES.

Connaissant l'intégrale étendue à tout l'espace d'une fonction de $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$, il est facile d'en déduire des intégrales portant sur des fonctions analogues multipliées par des puissances entières de x ou y ou z.

1. Soit donné

$$\mathrm{F} = \int_0^\infty f(r)\, r^2 4\pi r^2 dr.$$

On demande

$$\mathrm{F}_1 = \iiint_0^\infty f(r)\, x^2\, dx\, dy\, dz.$$

Posant $x = r\cos\theta$, on a immédiatement

$$\mathrm{F}_1 = \int_0^\infty f(r)\, r^4 dr \int_0^\pi \cos^2\theta\, 2\pi \sin\theta\, d\theta = \frac{1}{3}\mathrm{F}.$$

2. De même, connaissant

$$\mathrm{F} = \int_0^\infty f(r)\, r^4 4\pi r^2 dr,$$

on demande

$$\mathrm{F}_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f(r)\, x^4\, dx\, dy\, dz;$$

le même changement de variables donne

$$\mathrm{F}_1 = \int_0^\infty f(r)\, r^6 dr \int_0^\pi \cos^4\theta\, 2\pi \sin\theta\, d\theta = \frac{1}{5}\mathrm{F}.$$

On demande aussi

$$\mathrm{F}_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(r)\, y^2 z^2 dx\, dy\, dz;$$

posant

$$y = r\sin\theta\cos\varphi, \qquad z = r\sin\theta\sin\varphi,$$

on a immédiatement

$$F_2 = \int_0^{\infty} f(x) r^6 dr \int_0^{\pi} \sin^4\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} \sin^2\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi = \frac{1}{15} F.$$

Il suffit de remarquer que U, V, W et Ω sont liés comme x, y, z et r, pour appliquer ces résultats aux moyennes de vitesses moléculaires.

NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE DE PRÉPARATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE CHLORÉS, BROMÉS ET CHLOROBROMÉS DE LA SÉRIE ACYCLIQUE;

PAR M. A. MOUNEYRAT.

INTRODUCTION.

Chlorer ou bromer un corps organique saturé, c'est remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène de ce corps par un ou plusieurs atomes de l'un quelconque de ces halogènes.

Pour atteindre ce but on a proposé un certain nombre de méthodes dont la plus simple est sans contredit celle qui consiste à faire agir *directement* l'halogène sur le corps organique, ce dernier étant supposé gazeux, liquide ou solide, dissous ou non, à froid ou à chaud, à la pression ordinaire ou sous pression, à la lumière solaire, à la lumière diffuse ou dans l'obscurité. Cette méthode, bien que très simple en effet, offre le grave défaut de n'être pas générale et de ne donner la plupart du temps, avec les corps saturés, que des rendements médiocres. Si bien que, si le nombre des produits chlorés ou bromés qui peuvent être considérés comme dérivant d'un composé organique par substitution du chlore ou du brome à l'hydrogène est aujourd'hui assez considérable, le nombre de ceux qui ont été obtenus avec de bons rendements, par une substitution directe, est relativement assez restreint.

Afin de faciliter cette substitution les chimistes ont eu, il y a déjà longtemps, l'idée de se servir d'*agents de chloruration* ou de *bromuration;* c'est-à-dire de corps destinés à servir de véhicule au chlore ou au brome *sans changement chimique apparent de leur molécule.*

Ces produits ne semblent, en effet, jouer qu'un simple *rôle de présence* puisqu'on les trouve à la fin de l'opération *sous le même état chimique* qu'au début. En réalité, nous allons voir qu'il y a là une série de réactions entre l'halogène, son agent et la substance organique.

Ces réactions se répètent indéfiniment pendant un temps très court, si bien qu'une quantité *relativement très faible de ces corps* suffit à provoquer la combinaison de l'halogène avec la substance organique, avec dégagement de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, accompagné d'un phénomène thermique, dégagement de chaleur.

Parmi ces agents de chloruration et de bromuration, l'iode devait jusqu'ici être placé au premier rang. On sait, en effet, que le benzène chloré dans les conditions ordinaires ne donne que des rendements très faibles en produits de substitution chlorés.

Hugo Muller (1), le premier, a montré qu'il suffisait d'additionner le benzène d'une trace d'iode, pour permettre la fixation rapide du chlore.

Le chlorure d'iode (ClI) qui se forme dans cette réaction provoque, sous forme d'acide iodhydrique, le départ d'un atome d'hydrogène du noyau benzénique, si bien que le chlore n'a plus qu'à prendre la place de l'hydrogène disparu. Voici les réactions qui expliquent le fait

$$C^6H^6 + ClI = C^6H^5Cl + HI, \quad (1)$$

$$HI + Cl = HCl + I, \quad (2)$$

$$I + Cl = ClI. \quad (3)$$

---

(1) Hugo Muller, *Journal of the chemical Society*, p. 41; 1862.

MM. Beilstein et Geitner (1), dirigeant un courant de chlore dans du toluène, tenant de l'iode en dissolution, obtinrent un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et constatèrent que la substitution s'opérait uniquement dans le noyau benzénique, même en élevant la température.

M. Gessner (2) étudia l'action du brome en présence de l'iode sur les composés organiques à température élevée; il prépara ainsi le benzène hexabromé; le naphtalène lui fournit l'hexabromonaphtalène fondant à 245°-246°. Le chlore agit beaucoup plus énergiquement que le brome sur les substances organiques en présence de l'iode.

M. Ruoff (3) a constaté, en effet, que dans ces conditions le naphtalène lui-même était transformé en benzène perchloré.

MM. Krafft et Merz (4) ont étudié l'action du chlore en présence de l'iode à température élevée sur les corps gras. Ces chimistes ont montré que l'action du chlore, poussée aussi loin que possible, détruit les composés organiques.

Bien que l'iode soit un excellent porteur de chlore dans la série aromatique, il a l'inconvénient de donner, de même que dans la série grasse, des produits chloroiodés dont il est souvent difficile de se débarrasser. De plus dans la série acyclique l'on est souvent obligé de chauffer, en tubes scellés, la substance à chlorer, avec du chlorure d'iode. Cette manipulation est pénible, le rendement laisse à désirer, ce qui fait de l'iode un porteur de chlore et de brome défectueux pour la série grasse.

M. Aronheim (5), en cherchant un liquide qui pût dissoudre le pentachlorure de molybdène sans l'altérer,

---

(1) BEILSTEIN et GEITNER, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 332.

(2) GESSNER, *Berichte*, t. IX, p. 1505.

(3) RUOFF, *Berichte*, t. VIII, 1280.

(4) KRAFFT et MERZ, *Berichte*, t. VIII, 1280.

(5) ARONHEIM, *Berichte*, t. VIII, p. 1400.

essaya le benzène et observa un dégagement d'acide chlorhydrique en chauffant ensemble ces deux corps.

Il pensa dès lors à employer cette substance comme agent de chloruration et constata que le chlore, en réagissant sur les hydrocarbures de la série aromatique, en présence du pentachlorure de molybdène, se substitue à l'hydrogène exclusivement dans le noyau, si l'on opère à la température de 100°.

M. Page (1), dans un travail sur l'emploi des chlorures organiques comme agents de chloruration, indique le perchlorure de fer et le chlorure de thalium comme permettant, eux aussi, la substitution dans le noyau benzénique.

En 1878, M. Gustavson (2) songea à se servir du chlorure d'aluminium comme agent de chloruration, dont l'emploi si remarquable venait d'être indiqué par MM. Friedel et Crafts. En faisant agir sur le benzène un excès de brome, contenant en solution une petite quantité de bromure d'aluminium, M. Gustavson obtint le benzène hexabromé.

La réaction de M. Gustavson fut appliquée par M. Flessa (3) au β-naphtol et à l'anhydride phtalique, par M. Blumlein (4) à l'orthoxylène et à l'α-naphtol. MM. Friedel et Craft (5) employant le brome, en présence du chlorure d'aluminium, pour doser l'éthylbenzène contenu dans un mélange d'hydrocarbures isomériques, décrivirent l'éthylbenzène pentabromé.

En 1887 la même réaction fut mise en œuvre par Leroy (6) pour la préparation de différents benzènes bromés et par Ris (7) qui, employant le brome en excès et la ββ-naphty'-amine, obtint de ce corps un dérivé huit fois substitué.

---

(1) PAGE, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCXV, p. 203.
(2) GUSTAVSON, *Berichte*, t. X, p. 1101.
(3) FLESSA, *Berichte*, t. XVII, p. 1485.
(4) BLUMLEIN, *Berichte*, t. XVII, p. 2486.
(5) FRIEDEL et CRAFT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1212.
(6) LEROY, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVIII, p. 210.
(7) RIS, *Berichte*, t. XX, p. 2621.

MM. Friedel et Silva (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1594) par l'emploi du chlorure d'iode (ClI) ont obtenu à l'aide de ce corps et du propylène ($CH^3 - CH = CH^2$) le chloroiodure de propylène, lequel, traité par un courant de chlore en présence de l'eau, passe à l'état de chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$); ce dernier, soumis à 140° en tubes scellés à l'action du protochlorure d'iode, fournit entre autres produits la trichlorhydrine de la glycérine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$). Ce dérivé saponifié par l'eau donne la glycérine.

MM. H. Gautier et Colson (1) ont montré que le perchlorure de phosphore, en agissant sur les carbures aromatiques à chaîne latérale, donne des dérivés substitués dans ces chaînes.

M. Roux (2) se servit du chlorure d'aluminium pour préparer le monobromonaphtalène.

En 1885, M. H. Gautier (3) étudia l'action du chlore sur un groupe de composés aromatiques.

En 1891, M. Mac Kerow (4) reconnut que l'action d'un porteur de chlore ou de brome se trouve absolument entravée lorsqu'il y a dans le même noyau deux ou trois radicaux AzO^2.

En 1898, M. Bodroux (5) a étudié l'action du brome, en présence du bromure d'aluminium, sur quelques composés aromatiques.

En 1899, M. Pouret et moi (6) avons montré que le chlorure d'aluminium pouvait avantageusement remplacer l'iode pour la préparation des dérivés chlorés benzéniques

(1) H. Gautier et Colson, *Annales de Physique et Chimie*, 6e série, t. XI, p. 19.

(2) Roux, *Annales de Physique et de Chimie*, 6e série, t. XII, p. 347.

(3) H. Gautier, *Annales de Physique et Chimie*, t. XIV, p. 337.

(4) Mac Kerow, *Berichte*, t. XXIV, p. 2935.

(5) Bodroux, *Thèse de Doctorat ès Sciences*. Paris, 1898.

(6) Mouneyrat et Ch. Pouret, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences;* 1899.

et pouvait également servir (1), en partant de ces dérivés chlorés, à préparer les dérivés chlorobromés correspondants.

Tels sont les différents faits observés jusqu'à ce jour dans la chloruration et la bromuration des composés organiques en présence de porteurs de chlore et de brome.

Cet exposé, sommaire mais complet, nous montre que la *série aromatique* dispose d'une foule d'agents de chloruration et de bromuration.

A part l'iode, dont les résultats laissent fort à désirer, dans la série grasse, tous ceux précédemment cités ne s'appliquent qu'à la série aromatique.

Il est frappant, en effet, de constater dans une science aussi vaste que la Chimie, surtout lorsque l'on considère les progrès énormes accomplis dans ces derniers temps, une telle inégalité au point de vue de la richesse des méthodes de synthèse suivant qu'on s'adresse à la série acyclique (grasse) ou cyclique (aromatique).

Et pour ne parler ici que de la synthèse des carbures chlorés et bromés, on voit que, si la série aromatique n'a que l'embarras dans le choix des porteurs de chlore ou de brome, la série grasse, au contraire, est totalement dépourvue de ces précieux agents de synthèse qui permettent la substitution rapide du chlore ou du brome à l'hydrogène.

Cette lacune tient, je crois, à ce que les corps de la série aromatique se prêtent mieux aux réactions que ceux de la série grasse et à ce que aussi les dérivés polyhalogénés de la série grasse n'ont que très peu d'emploi. Le chercheur toujours en quête de faits nouveaux se dirige avec juste raison dans la voie qui paraît le moins aride; de là le développement rapide de la série aromatique et l'état relativement stationnaire de la série grasse.

A la suite de recherches effectuées à l'aide du chlorure

(1) MOUNEYRAT et CH. POURET, *Bulletin de la Société chimique*; 1898.

d'aluminium anhydre, j'ai trouvé que ce puissant agent de synthèse, qui a donné, entre les mains de MM. Friedel et Craft, Alphonse Combes, les merveilleux résultats que tout le monde connaît, était un excellent porteur de chlore dans la série acyclique (grasse).

Frappé de la facilité avec laquelle le chlorure d'aluminium permet la chloruration des dérivés chlorés acycliques, je me suis demandé si le bromure d'aluminium anhydre ($AlBr^3$) ne serait pas, dans les mêmes conditions, vis-à-vis des carbures bromés de cette même série, un agent de bromuration.

L'expérience n'a pas tardé à me démontrer que le bromure d'aluminium, agissant sur les carbures d'hydrogène bromés acycliques, se comporte exactement comme le chlorure d'aluminium vis-à-vis ces mêmes carbures chlorés.

J'ai donc fondé, à l'aide de ces deux corps $AlCl^3$ et $AlBr^3$, une méthode de chloruration et de bromuration applicable à toute la série acyclique.

Dans ce travail, bien que cela m'eût été facile, je ne me suis pas attaché à obtenir un très grand nombre de corps nouveaux : j'ai tenu surtout à montrer la généralité de ces deux méthodes par leur application à divers dérivés de la série grasse.

Mon sujet sera divisé en deux Parties, exposées sous les chefs suivants :

PREMIÈRE PARTIE. — CHLORURATION.

Chap. I.....	Série de l'éthane.
Chap. II.....	» du propane
Chap. III.....	» du butane.
Chap. IV.....	» du pentane.
Chap. V.....	» de l'hexane.

Dans cette première Partie j'étudierai également la préparation de quelques dérivés chlorobromés.

DEUXIÈME PARTIE. — BROMURATION.

Cette deuxième Partie comprendra les mêmes Chapitres que la précédente.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute direction de M. le professeur Friedel. Ce maître éminent, que j'ai eu la douleur de perdre à la fin de mon Travail, a constamment soutenu mes efforts de ses conseils éclairés et bienveillants. Son souvenir ne s'effacera jamais de ma pensée.

Je suis heureux de remercier également ici M. le professeur Armand Gautier d'avoir bien voulu me permettre de préparer à son laboratoire de l'École de Médecine un certain nombre de matières premières dont j'ai eu besoin au cours de ce Travail.

PREMIÈRE PARTIE.

CHLORURATION.

CHAPITRE I.

SÉRIE DE L'ÉTHANE.

Action du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre.

Alphonse Combes (1), en chauffant à 70° un mélange de chlorure d'aluminium et de chloral anhydres dans des proportions correspondant à l'équation

$$3(CCl^3-COH)+AlCl^3=3(CCl^2=CCl^2)+Al(OH)^3,$$

(1) ALPHONSE COMBES, *Ann. de Chim. et Phys.*, 6e série, t. XII, *p.* 269.

a obtenu du perchloréthène et une huile qu'il a démontré être un polymère du chloral. En employant des proportions différentes de réactifs et en opérant à la température du bain-marie, je suis arrivé à des résultats qui diffèrent sur certains points de ceux de ce savant.

Dans un ballon parfaitement sec de 1500^{cc} de capacité, j'ai introduit 882^{gr} de chloral anhydre ; dans ce ballon refroidi par de l'eau, additionnée de quelques fragments de glace, j'ai ajouté, par petites portions et en remuant chaque fois, 167^{gr} de chlorure d'aluminium très finement pulvérisé et parfaitement anhydre. Après l'introduction complète de ce dernier corps et quelques instants de repos, la masse est devenue complètement solide. Le ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, est alors placé sur un bain-marie ; sous l'influence de la chaleur, la masse devient fluide et prend l'aspect d'une huile brune, épaisse, lourde. En même temps un dégagement régulier d'acide chlorhydrique se produit.

Lorsque ce dégagement cesse à peu près complètement on fait couler la masse, encore chaude, dans de l'eau chlorhydrique additionnée de quelques fragments de glace et l'on agite fortement. Des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent ; en même temps se fait entendre un bruit analogue à celui qu'on perçoit lorsqu'on trempe un fer rouge dans l'eau froide : indice qu'une grande quantité de chlorure d'aluminium existe encore dans la masse.

Au fond de l'eau est tombée une huile épaisse, lourde, brunâtre qu'on lave à plusieurs reprises, d'abord à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée. Cette huile, ainsi débarrassée du chlorure d'aluminium, est séchée et soumise à la distillation fractionnée, au moyen d'une colonne de Lebel et Henninger à trois boules. Après une série de rectifications on obtient une petite quantité de liquide passant au-dessous de 100° ; c'est du chloral non attaqué à 120°-121°, de l'éthylène perchloré ($CCl^2=CCl^2$) à 159°-160°, une quantité notable de pentachloréthane

($CCl^3 - CCl^2H$) (130^{gr} pour la quantité de chloral employé). Au-dessus de 160° passe une huile épaisse, lourde, à odeur forte, désagréable, prenant à la gorge.

Cette expérience nous montre ce fait intéressant que le chlorure d'aluminium anhydre, agissant sur le chloral, a donné du pentachloréthane, c'est-à-dire qu'une partie du chlorure d'aluminium s'est comportée vis-à-vis du chloral tout comme l'aurait fait le pentachlorure de phosphore, c'est-à-dire qu'on a

$$3(CCl^3 - COH) + (AlCl^3)^2 = Al^2O^3 + (CCl^3 - CCl^2H)^3.$$

Le pentachloréthane ainsi formé, se trouvant en présence de chlorure d'aluminium non altéré, se transforme, ainsi que je vais le démontrer dans la suite, en éthylène perchloré ($CCl^2 = CCl^2$) et acide chlorhydrique conformément aux équations suivantes :

$$(1)\quad CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl.$$

$$(2)\quad CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3.$$

En un mot, la formation du perchloréthène ne paraît pas directe ; elle n'est que le résultat de la décomposition du pentachloréthane tout d'abord formé.

Quant à l'huile qui passe au-dessus de 160°, elle est identique à celle obtenue par Alphonse Combes.

Action du chlore sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium.

M. H. Gautier (1) a montré que le chlore, agissant sur le chloral à la lumière diffuse, donne du tétrachlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle.

Vu la propriété que possède le chlorure d'aluminium anhydre d'enlever à une partie du chloral tout son oxygène pour donner, ainsi que l'indique l'expérience précédente,

(1) M. H. Gautier, *Comptes rendus*, t. CI, p. 1161.

du pentachloréthane et du perchloréthène, j'ai pensé qu'en chlorant le chloral, en présence du chlorure d'aluminium, l'on aurait des résultats tout différents de ceux obtenus par H. Gautier.

Dans un ballon de 1000^{cc} de capacité, plongé dans la glace et surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai versé 500^{gr} de chloral anhydre ($CCl^3 - COH$), puis, par petites portions et en évitant autant que possible un grand échauffement, 150^{gr} de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé. (Dans cette opération, il est nécessaire, comme dans la précédente, de refroidir avec de l'eau glacée, car si on laisse le ballon s'échauffer il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et le contenu peut même être projetée au dehors.) Après l'introduction de cette quantité de chlorure d'aluminium, la masse est devenue complètement solide. On porte alors le ballon dans un bain de paraffine maintenue vers 100°. Au bout de quelque temps, le contenu du ballon est devenu complètement fluide; on y ajoute encore, par petites portions, 100^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre bien pulvérisé.

Dès que la masse est de nouveau fluidifiée, on y lance un courant régulier de chlore parfaitement sec.

Ce gaz est entièrement absorbé, et il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, les parois du ballon ainsi que le tube amenant le chlore dans la masse se recouvrent de magnifiques cristaux blancs à odeur de camphre bien prononcée.

Lorsque le chlore cesse d'être absorbé, la masse est complètement solide; on brise alors le ballon sorti du bain chaud, et l'on projette son contenu, par petites portions, dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique.

Il se dégage de cette décomposition des torrents d'acide chlorhydrique, un peu de chlorure de carbonyle, et il vient surnager à la surface de l'eau une grande quantité d'une poudre blanche à odeur de camphre. On lave à plusieurs

reprises cette poudre successivement à l'eau chlorhydrique, à l'eau distillée, à la potasse faible, puis on essore à la trompe.

On sèche entre des doubles de papier filtre, on purifie par sublimation et l'on fait cristalliser dans la ligroïne.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux qui fondent en tube capillaire à 187°-188° et entrent en ébullition à 185° à cause de la sublimation.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Matière employée	$0^{gr},202$
Chlorure d'argent	$0^{gr},734$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	89,892	89,90

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'air du benzène comme dissolvant :

Benzène	$49^{gr},98$
Substance	$2^{gr},093$
Point de congélation du benzène pur	5°,20
Point de congélation du benzène tenant les corps en dissolution	4°,28

d'où

$$M = \frac{49 \times 4,386}{5,20 - 4,28} = \frac{49 \times 4,386}{0,92} \cdots$$

Trouvé.	Calculé.
233	237

Cette analyse nous montre qu'on a affaire à l'hexachloréthane ($CCl^3 - CCl^3$). C'est là un bon moyen de préparation de ce corps, car les rendements varient entre 75 et 80 pour 100 du poids du chloral employé.

La formation de l'hexachloréthane, dans cette réaction, est facile à expliquer. Nous avons vu, en effet, que le chlorure d'aluminium donnait, en agissant à chaud sur le chloral, du pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^3H$), puis que ce dernier corps se dédoublait ultérieurement en acide chlorhydrique et perchloréthène $CCl^2 = CCl^2$.

Le chlore existant dans ce mélange se fixe directement sur ce dernier produit à cause des doubles liaisons éthyléniques. Voici les équations qui rendent compte des faits :

$$(\alpha)\quad 3(CCl^3-COH)+2AlCl^3=Al^2O^3+(CCl^3-CCl^2H)^2,$$

$$(\beta)\quad CCl^3-CCl^2H=HCl+CCl^2=CCl^2,$$

$$(\gamma)\quad CCl^2=CCl^2+Cl^2=CCl^3-CCl^3.$$

La réaction totale peut donc s'écrire

$$(CCl^3-COH)^3+(AlCl^3)^2+Cl^6=CCl^3-CCl^3+Al^2O^3+(HCl)^3.$$

Action du chlorure d'aluminium sur le pentachloréthane. Préparation du perchloréthène.

$$(CCl^2=CCl^2).$$

Dans les deux expériences précédentes j'ai émis l'hypothèse que le pentachloréthane (CCl^3-CCl^2H) se dédoublait en perchloréthène ($CCl^2=CCl^2$) et acide chlorhydrique. Si cette hypothèse est exacte, en chauffant ensemble du pentachloréthane (CCl^3-CCl^2H) et du chlorure d'aluminium anhydre, l'on ne doit obtenir que ces deux corps : ($CCl^2=CCl^2$) et HCl.

C'est en effet ce qui a lieu : dans un ballon bien sec, de 500^{cc}, surmonté d'un réfrigérant ascendant ou d'un simple tube vertical, on met 200^{gr} de pentachloréthane (C^2Cl^5H) [provenant de l'action de PCl^5 sur le chloral anhydre (CCl^3-COH)], bien privé d'eau, et 10^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. On chauffe au bain-marie. En suivant la marche de la réaction on voit qu'à 70° seulement commence un dégagement d'acide chlorhydrique. Ce dégagement est très rapide si on laisse la température s'élever jusqu'à 100°; à cette température il n'y a pas d'altération; celle-ci se manifeste par une coloration noire de la masse, lorsqu'on a employé un trop grand excès de chlorure d'aluminium.

Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique cesse, l'opération est terminée. On laisse refroidir, on jette le contenu du ballon dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique afin d'enlever $AlCl^3$. L'huile obtenue est successivement lavée à la potasse et à l'eau distillée.

On obtient ainsi un liquide d'odeur agréable rappelant celle du chloroforme. Il passe tout entier à la distillation à 120°-121°; sa densité prise à 16° est égale à 1,622. Soumis à l'analyse, il donne :

Matière employée.....	$0^{gr},285$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},9725$

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	$85^{gr},02$	$85^{gr},5$

Ce produit a la même densité, le même point d'ébullition (120°-121°) que le corps obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le pentachloréthane

$$(CCl^3 - CCl^2H + KOH = KCl + H^2O + CCl^2 = CCl^2).$$

J'en conclus qu'il répond à la constitution du perchloréthène. Cette préparation est très facile à exécuter; de plus, avec 200^{gr} de pentachloréthane C^2Cl^5H j'ai obtenu 155^{gr} de perchloréthène, ce qui fait un rendement à peu près théorique de 95 pour 100.

Comment, dans cette réaction, a pris naissance le perchloréthène? Le chlorure d'aluminium se retrouve à la fin de la transformation sous le même état qu'au début, son rôle paraît être un simple rôle de présence. Néanmoins, on voit que, grâce à *cette présence,* il a déterminé entre les deux atomes de carbone, voisins du pentachloréthane ($CCl^3 - CCl^2H$), le départ d'une molécule d'acide chlorhydrique en empruntant un atome de chlore à l'un des atomes de carbone et l'atome d'hydrogène à l'autre,

$$CCl^2\overset{\alpha}{Cl} - CCl^2\overset{\beta}{H} = HCl + CCl^2 = CCl^2,$$

autrement dit *il a créé une double liaison éthylénique*. Nous verrons que ce n'est là qu'un cas particulier d'une propriété générale de ce corps.

L'hypothèse la plus rationnelle qui se présente à l'esprit, pour expliquer cette action remarquable du chlorure d'aluminium, est celle qui consiste à admettre qu'il se forme tout d'abord, entre le pentachloréthane et le chlorure d'aluminium, un *composé organométallique* avec départ d'une molécule d'acide chlorhydrique, cet acide ayant pris naissance aux dépens d'un atome de chlore du chlorure d'aluminium et l'atome d'hydrogène du pentachloréthane, ainsi que l'indique l'équation suivante :

$$CCl^3 - CCl^2\boxed{H} + AlCl^2\boxed{Cl} = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl,$$

puis ce composé organométallique ($CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2$) se décompose sous l'influence de la chaleur pour régénérer le chlorure d'aluminium et du perchloréthène :

$$CCl^2\boxed{Cl} - CCl^2 - \boxed{AlCl^2} = CCl^2 = CCl^2 + AlCl^3.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant ainsi régénéré, au fur et à mesure du besoin, il en résulte qu'une quantité relativement faible de ce corps suffit pour transformer des quantités relativement considérables de pentachloréthane.

Remarque. — Cherchant à me rendre compte de la fixité du chlore sur le pentachloréthane, je me suis demandé si, en chauffant en tubes scellés le pentachloréthane seul, l'on n'arriverait pas à ($CCl^2 = CCl^2$).

A cet effet j'ai placé dans des tubes scellés résistants une petite quantité de pentachlorétane, je laissais au-dessus du liquide un espace égal à environ dix fois l'espace occupé par celui-ci, de façon à diminuer la tension produite par l'acide chlorhydrique qui était susceptible de se former.

Ces tubes ont été portés dans un bain d'huile pendant dix heures à 250°. A l'ouverture après refroidissement il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après avoir laissé échapper ce gaz, j'ai refermé les tubes et je les ai de nouveau soumis à l'action de la chaleur, pendant le même temps, à la même température.

A l'ouverture j'ai eu très peu de gaz HCl; celui qui tend à se former doit probablement se combiner à ($CCl^2 = CCl^2$) produit. Quoi qu'il en soit, même en séparant, après chaque chauffe, le corps $CCl^2 = CCl^2$ formé et soumettant de nouveau le $CCl^3 — CCl^2H$ qui reste à l'action de la chaleur, on obtient de très faibles rendements en bichlorure de carbone.

Comme on le voit, par l'action de la chaleur seule, le chlore dans le pentachloréthane ne se laisse pas facilement séparer du carbone auquel il est fixé.

Action du chlore sur le pentachloréthane en présence du chlorure d'aluminium. Préparation de l'hexachloréthane C^2Cl^6.

L'expérience précédente nous a montré que du chlorure d'aluminium agissant sur le pentachloréthane donnait du perchloréthène, c'est-à-dire créait une double liaison éthylénique. Il est évident que si l'on fait arriver du chlore dans un tel mélange cet halogène va se fixer, en rompant les doubles liaisons au fur et à mesure de leur formation, pour nous amener ici au dernier terme de la chloruration, c'est-à-dire à de l'hexachloréthane ($CCl^3 — CCl^3$)

$$CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 — CCl^3.$$

C'est ce que l'expérience vérifie pleinement.

Avec le dispositif de l'expérience précédente et en opérant à la même température (100°), faisons arriver dans le mélange ($CCl^3 — CCl^2H + AlCl^3$) un courant de chlore parfaitement sec. Le chlore est complètement absorbé et des torrents d'acide chlorhydrique se dégagent. *Au bout de* quatre heures environ, le contenu du ballon

est complètement solide. On le brise alors et l'on projette son contenu dans l'eau chlorhydrique, afin de détruire le chlorure d'aluminium. Au-dessus de l'eau vient surnager une poudre blanche d'odeur camphrée. On la purifie comme il a été dit à propos du chloral, et on a fait cristalliser dans la ligroïne. Ce corps fond à 187°-188°; l'analyse lui assigne la formule C^2Cl^6 : c'est, en effet, de l'hexachloréthane. Dans cette réaction, il ne se forme que de l'acide chlorhydrique et ce composé. C'est là son meilleur procédé de préparation; les rendements sont théoriques.

Voici la série des réactions d'où résulte l'hexachloréthane :

$$\alpha.\quad CCl^3 - CCl^2H + AlCl^3 = CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 + HCl,$$
$$\beta.\quad CCl^3 - CCl^2 - AlCl^2 = AlCl^3 + CCl^2 = CCl^2,$$
$$0.\quad CCl^2 = CCl^2 + Cl^2 = CCl^3 - CCl^3.$$

Cette réaction (et toutes celles qui vont suivre) nous montre nettement que *le chlorure d'aluminium est chlorurant parce qu'il jouit de la propriété de créer une double liaison éthylénique sur les carbures d'hydrogène chlorés.*

Action du brome sur le pentachloréthane en présence du chlorure d'aluminium. Préparation du dibromotétrachloréthane ($CCl^2Br - CCl^2Br$).

Reprenons l'expérience précédente et, dans le mélange ($CCl^3 - CCl^2H$ $202^{gr},5$ + $AlCl^3$ 10^{gr}) porté à 100°, faisons arriver, non plus du chlore, mais, à l'aide d'un entonnoir à robinet passant dans le bouchon du ballon, du brome parfaitement sec et cela goutte à goutte. Le brome est immédiatement absorbé et il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique entraînant un peu de brome. Le contenu du ballon est entièrement solide lorsque l'on a ajouté environ 185^{gr}-190^{gr} de brome. Le produit obtenu coloré en rouge par un excès d'halogène est jeté par petites portions dans de l'eau distillée additionnée d'acide chlorhydrique

afin de dissoudre le chlorure d'aluminium, lavé à l'eau distillée puis avec une solution faible de potasse afin d'enlever le brome en excès. La masse à peu près incolore est essorée à la trompe.

On en dissout une portion dans le benzène; par évaporation lente de cette solution, on obtient des cristaux très nets, parfaitement définis. Leur forme cristalline fut déterminée par M. Friedel; ce sont des prismes orthorhombiques.

Ces cristaux, d'odeur légèrement camphrée, perdent rapidement leur transparence par suite de leur grande tendance à la sublimation. Chauffés en tube capillaire ils commencent à perdre du brome à 195°-200°. Si l'on chauffe à cette température une assez grande quantité de matière dans un petit ballon à soudure latérale il distille du perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$) avec dégagement de brome. L'analyse donne :

	gr
Matière employée	0,28
Chlorure et bromure d'argent	0,839
$0^{gr},68$ de matière ($AgCl + AgBr$) éprouvent une perte de poids égale à	0,061

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	43,1	43,5
Br	48,5	49

Le poids moléculaire déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant donne :

Substance employée	$2^{gr},895$
Benzène	$50^{gr},757$
Point de congélation du benzène pur	5°,18
Point de congélation du benzène avec le corps en dissolution	4°,31

d'où

$$M = \frac{49 \times 5,7}{0,87} = 321 \quad \text{Calculé. } 326$$

La formule montre que nous nous trouvons bien en présence du corps $C^2Cl^4Br^2$. On sait que ce composé peut se présenter sous deux formes isomériques

$$CCl^2Br - CCl^2Br \quad \text{et} \quad CCl^3 - CClBr^2.$$

J'ai identifié le produit obtenu dans cette opération avec celui préparé en partant du perchloréthène et du brome, c'est-à-dire ($CCl^2Br - CCl^2Br$), pour obtenir ce dérivé j'ai pris du perchloréthène ($CCl^2 = CCl^2$), 20^{gr}, auquel j'ai ajouté un excès de brome et exposé le tout au soleil ; au bout de quelques jours j'ai eu de gros cristaux que j'ai essorés, lavés à la soude puis à l'eau distillée et fait cristalliser dans le benzène. Ces cristaux, de même que ceux que j'ai obtenus dans la préparation précédente, examinés par M. Friedel, répondent à des prismes orthorhombiques. Chauffés en tubes capillaires ils commencent à perdre du brome à 195°-200° tout comme ceux que j'ai eus ; une telle concordance me permet de dire que le dibromotétrachloréthane obtenu dans l'opération précédente est le dibromotétrachloréthane symétrique ($CCl^2Br - CCl^2Br$). Il provient de la fixation du brome sur le perchloréthène au fur et à mesure de la formation de ce dernier sous l'influence de $AlCl^3$:

$$CCl^2 = CCl^2 + Br^2 = CCl^2Br - CCl^2Br.$$

Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'éthylène ($CH^2Cl - CH^2Cl$).

Les expériences précédentes nous ont montré que le chlorure d'aluminium anhydre, agissant sur un carbure d'hydrogène chloré ($CCl^3 - CCl^2H$) ne renfermant qu'un atome d'hydrogène à côté de plusieurs atomes de chlore, détermine le départ d'une molécule d'acide chlorhydrique avec création d'une *double liaison éthylénique*. Au lieu de traiter un tel composé par le chlorure d'aluminium, *faisons-le agir* sur un dérivé chloré renfermant sur deux

atomes de carbone voisins, placés côte à côte, à la fois du chlore et de l'hydrogène ($CH^2Cl - CH^2Cl$). On conçoit que dans un tel composé il puisse y avoir départ de 2 molécules d'acide chlorhydrique avec création d'une *triple liaison acétylénique*.

Pour cette vérification 200^{gr} de chlorure d'éthylène ($CH^2Cl - CH^2Cl$) parfaitement secs ont été placés avec 25^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé dans un ballon de 250^{cc} de capacité également bien privé de toute trace d'eau et surmonté d'un réfrigérant ascendant à bon fonctionnement. A l'aide d'un bain-marie on porte le ballon à la température de 80°-85°; un abondant dégagement d'acide chlorhydrique se produit. Si l'on dirige les produits gazeux de la réaction dans de la potasse étendue afin de retenir l'acide chlorhydrique, il s'échappe un corps gazeux que la potasse ne peut absorber. Ce gaz recueilli sur la cuve à eau dans un tube d'essai, brûle avec dépôt de charbon et si on le dirige dans un tube long sur les parois duquel on a fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal, on obtient un précipité rouge : parmi les produits gazeux de cette réaction il y a donc un carbure acétylénique.

Pour en déterminer la nature, je l'ai dirigé dans du brome où il s'est absorbé. Le brome, traité par la potasse, laisse un liquide huileux, incolore, plus lourd que l'eau, dont la densité à 16° est égale à 2,969; il donne à l'analyse :

Substance.....	$0^{gr},276$
AgBr.....	$0^{gr},468$

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	$92^{gr},1$	$92^{gr},4$

Nous voyons donc que parmi les produits gazeux de la réaction il y a de l'acétylène ($CH \equiv CH$) dont la formation s'explique par départ de 2 molécules d'acide chlorhydrique, aux dépens de 2 atomes d'hydrogène placés respectivement *sur des atomes* de carbone voisins mais différents.

Voici du reste les équations qui rendent compte de la formation de ce gaz :

$$(\alpha)\quad \begin{cases} CH^2Cl - CH^2Cl + (AlCl^3)^2 \\ \quad = AlCl^2 - CHCl - CHCl - AlCl^2 + (HCl)^2, \end{cases}$$

$$(\beta)\quad AlCl^2 - CHCl - CHCl - AlCl^2 = (AlCl^3)^2 + CH \equiv CH.$$

On voit donc que, suivant le chlorure organique employé, le chlorure d'aluminium peut créer une double ou triple liaison. Je dirai tout de suite que la formation de triples liaisons n'a lieu que dans la série de l'éthane. Pour les séries supérieures (propane, butane, etc.) nous verrons que malgré leur formation possible elles n'ont jamais lieu.

Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en présence du chlorure d'aluminium.

Si, dans le mélange chlorure d'éthylène et chlorure d'aluminium porté à température convenable, on dirige un courant de chlore parfaitement sec, cet halogène doit se combiner à l'acétylène au fur et à mesure de sa formation.

Pour effectuer cette réaction on prend les mêmes proportions de réactifs ($200^{gr}\,CH^2Cl - CH^2Cl + 25^{gr}\,AlCl^3$) que précédemment.

Le ballon, chauffé au bain-marie, est surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical communiquant avec une série de laveurs à eau destinés à retenir les produits volatils entraînés.

A l'aide d'un tube, coudé à angle droit et plongeant jusqu'à 1^{cm} du fond du ballon, on fait arriver un courant de chlore parfaitement sec. Ce courant est maintenu deux ou trois heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'halogène ne soit plus sensiblement absorbé. A ce moment le contenu du ballon est versé par petites portions dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. L'huile noirâtre tombée

au fond du matras est entraînée à la vapeur d'eau, agitée avec de la potasse afin d'enlever le chlore, puis à l'eau distillée, enfin séchée au chlorure de calcium. Le liquide incolore ainsi obtenu est soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Entre 84° et 90° distille une assez grande quantité de liquide, puis le thermomètre monte jusqu'à 130°; le reste du produit passe tout entier entre 130°-150°.

La portion recueillie entre 84°-90° est constituée par du chlorure d'éthylène $CH^2Cl.CH^2Cl$ non attaqué. Quant à celle recueillie entre 130°-150° on la soumet de nouveau à la distillation; après une série de rectifications on obtient deux liquides : l'un passant entre 130°-136°, l'autre entre 145°-147°.

Le liquide recueilli entre 130°-136°, soumis à l'analyse, donne :

Substance	$0^{gr},225$
Chlorure d'argent	$0^{gr},766$

d'où :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé.
Cl	84,2	84,5

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène comme dissolvant :

Substance	$2^{gr},277$
Benzène	$46^{gr},500$
Point de congélation du benzène pur	5°,18
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution	3°,85

d'où :

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{4,5}{1,33}$	165	168

Comme on le voit, ce liquide n'est autre chose que le tétrachlorure dissymétrique ($CH^2Cl - CCl^3$) déjà obtenu par Laurent dans la chloruration directe du chlorure *d'éthylène*.

Le liquide passant entre 145°-147° possède une odeur chloroformée très marquée et donne à l'analyse :

Substance	$0^{gr},214$
Chlorure d'argent	$0^{gr},728$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	84,1	84,52

pour le poids moléculaire, on a :

Substance	$2^{gr},326$
Benzène	$49^{gr},500$
Point de congélation du benzène pur	5°,18
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution	3°,78

d'où :

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{4,7}{1,4}$	164	168

Ce dernier liquide est constitué par du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 - CHCl^2$); il résulte de la fixation du chlore sur l'acétylène provenant de la décomposition de $CH^2Cl.CH^2Cl$ sous l'influence de $AlCl^3$:

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 - CHCl^2.$$

Sa densité à 16° est égale à 1,599.

Le tétrachlorure d'acétylène formé dans cette opération, bien qu'il soit le principal produit de la réaction, est loin de répondre au rendement théorique. J'ai essayé dans diverses expériences, tout en saturant de chlore, à faire varier soit la température, soit la quantité de chlorure d'aluminium. Je n'ai jamais pu, dans ces diverses tentatives, obtenir en ($CHCl^2 - CHCl^2$) plus du quart du rendement théorique par rapport à ($CH^2Cl.CH^2Cl$).

Chloruration de l'acétylène.

Dans la chloruration de $CH^2Cl - CH^2Cl$ en présence de $AlCl^2$, c'est-à-dire dans la fixation du chlore sur l'acé-

tylène naissant, je n'ai jamais eu d'explosion. Cependant on sait que le chlore et l'acétylène mélangés dans les conditions ordinaires font toujours explosion. Frappé de ce fait, je me suis demandé si, en augmentant la quantité d'acétylène dans l'expérience précédente, l'on n'augmenterait pas, par cela même, les rendements en ($CHCl^2.CHCl^2$).

Pour cela, j'ai pris un ballon bien sec de 500^{cc} de capacité, dans lequel j'ai introduit 300^{gr} de $CH^2Cl - CH^2Cl$ bien privé d'eau et 30^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé; ce ballon est fermé par un bouchon à trois trous, dont l'un reçoit un réfrigérant ascendant vertical, les deux autres, deux tubes coudés à angle droit plongeant jusqu'à 1^{cm} du fond du ballon. Du réfrigérant part un tube deux fois recourbé plongeant jusqu'à la partie inférieure d'un laveur *complètement* rempli d'une solution de potasse et *librement* ouvert à l'air.

Le ballon étant porté à l'aide d'un bain-marie à 70°-75°, j'ai lancé dans celui-ci un courant de chlore bien sec. L'appareil à acétylène, non relié au ballon, a été également mis en marche. Au bout de cinq à six minutes, je l'ai relié au deuxième tube coudé à angle droit. Dès que l'acétylène arrive dans le ballon rempli de chlore, on voit jaillir des flammes; celles-ci cessent au bout de quelques secondes et la réaction se continue très régulièrement.

Le contenu du ballon augmente rapidement de volume. Il est à noter que si l'on fait arriver trop rapidement l'acétylène, le gaz qui s'échappe du laveur à potasse s'enflamme directement à l'air avec dépôt abondant de charbon. Un courant relativement lent et régulier est nécessaire pour qu'aucune flamme ne se produise à la sortie du laveur.

Lorsque le ballon est plein, ce qui dans l'expérience demande environ six heures, on arrête le courant d'acétylène et l'on continue encore cinq minutes à faire passer le chlore afin de bien chasser toute trace d'acétylène. On démonte l'appareil, on jette le contenu du ballon dans *l'eau glacée* additionnée de HCl, on décante l'huile, on en-

traîne à la vapeur; on lave successivement à la potasse, à l'eau distillée, puis on sèche et l'on distille.

Par distillation fractionnée, on sépare trois liquides : l'un passant entre 84°-90°, c'est du ($CH^2Cl.CH^2Cl$) inaltéré; l'autre en petite quantité entre 130°-136°, c'est du $CH^2Cl.CCl^3$; le troisième, de beaucoup le plus abondant, passe après rectification à 147°; c'est du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 — CHCl^2$); ce dérivé, dont la densité à 16° est égale à 1,599 ainsi que je vais dans la suite le démontrer, est identique à celui que j'ai obtenu par fixation directe du chlore sur l'acétylène à l'abri de l'oxygène; or ce dernier répond à la constitution

$$CHCl^2 — CHCl^2$$

et bout également à 147°

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 — CHCl^2.$$

Le corps que j'ai est donc bien le tétrachlorure d'acétylène symétrique. Comme on le voit, on obtient ainsi d'assez grandes quantités de tétrachlorure, car nous avons deux réactions qui tendent vers le même but : l'une fixation de chlore sur l'acétylène

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CHCl^2 — CHCl^2,$$

l'autre chloruration de $CH^2Cl — CH^2Cl$.

En présence de ces faits, je me suis demandé si c'était au chlorure d'éthylène ou au chlorure d'aluminium qu'on devait attribuer la propriété d'empêcher l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour résoudre la question, j'ai procédé par élimination :

α. Dans l'expérience précédente, j'ai remplacé le chlorure d'éthylène par le tétrachlorure de carbone additionné de $AlCl^3$. J'ai eu, en opérant comme précédemment, les mêmes phénomènes : flammes dès l'arrivée de l'acétylène, les gaz brûlent à la sortie du laveur à potasse si l'acéty-

lène passe trop rapidement. On obtient, en opérant pendant le même temps, autant de tétrachlorure d'acétylène que tout à l'heure. Le chlorure d'éthylène n'est donc pas le corps qui empêche l'explosion.

β. Restait le chlorure d'aluminium auquel on aurait été tenté d'attribuer le pouvoir chlorurant sans explosion. Pour le vérifier, je fis passer, dans les mêmes conditions que précédemment, du chlore et de l'acétylène dans du tétrachlorure de carbone pur, exempt de chlorure d'aluminium. J'eus les mêmes phénomènes que dans l'expérience précédente, et, en prenant les mêmes précautions pour l'arrivée des gaz, je n'eus aucune explosion. En faisant passer pendant le même temps le chlore et l'acétylène, j'eus à peu près la même quantité de $(CHCl^2 - CHCl^2)$.

Ces deux expériences montrent que ni le chlorure d'éthylène, ni le chlorure d'aluminium ne sont les corps qui empêchent l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène. A la suite de ces expériences, et ayant remarqué que des flammes se produisaient dans le ballon dès l'arrivée de l'acétylène, il était à supposer que ces flammes étaient dues à l'air contenu dans le tube à angle droit amenant l'acétylène dans la masse. En un mot, l'air devait être la cause de l'explosion d'un mélange de chlore et d'acétylène.

Pour vérifier cette hypothèse, j'ai fait bouillir de l'eau distillée saturée de sel marin afin de la priver d'air. Les deux appareils, chlore et acétylène, mis en marche, débouchent tous deux sous deux tets à gaz différents, sur cette cuve à eau salée. Lorsqu'on suppose que les deux appareils sont complètement privés d'air, c'est-à-dire au bout de cinq minutes environ de marche, on prend un tube d'essai, que l'on remplit exactement d'eau salée, on ferme parfaitement le tube avec le pouce, en ayant soin de ne laisser aucune trace d'air.

Ce tube, ainsi préparé, est entouré d'une gaine de toile

métallique et rempli à moitié d'acétylène exempt d'oxygène; on achève de le remplir de chlore. On porte ensuite le tube, exactement bouché, plein de chlore et d'acétylène, dans un verre à pied contenant de l'eau bouillie. On abandonne pendant quelque temps ce mélange à la lumière du jour. On voit bientôt l'eau faire ascension dans le tube (cela demande un certain temps) et quelques gouttelettes huileuses s'accoler aux parois du tube et tomber au fond du verre. J'ai préparé de cette façon environ 100 tubes d'essai et réuni, au moyen de l'éther, le liquide huileux résultant de la combinaison. La solution éthérée, séchée, distillée au bain-marie, laisse un liquide d'odeur chloroformée bouillant exactement à 147°; c'est du tétrachlorure d'acétylène résultant de la fixation directe du chlore sur l'acétylène

$$CH \equiv CH + Cl^4 = CH\,Cl^2 - CH\,Cl^2.$$

Cette expérience, quoique très décisive, je l'ai répétée sur un plus grand volume de gaz. J'ai pris un flacon de 5^{lit} de capacité fermé par un bouchon percé de trois trous, exposé à la lumière diffuse, relié à un flacon laveur, lequel est complètement rempli de potasse et librement ouvert à l'air.

J'ai d'abord lancé dans ce flacon un courant de chlore et de gaz carbonique, de façon à bien chasser l'air. D'un autre côté, j'ai mis en marche l'appareil à acétylène non relié au flacon. Lorsque, dans les divers appareils, toute trace d'air est chassée, à l'aide d'un système de robinets, on arrête le courant de gaz carbonique et l'on adapte l'appareil à acétylène en ayant soin d'éviter une rentrée d'air. Dans ces conditions, je n'ai eu ni flammes, ni explosion. Au bout de quelque temps, le fond du flacon fut recouvert d'un liquide huileux à odeur de chloroforme passant exactement à 147°. C'est du tétrachlorure d'acétylène

$$CH\,Cl^2 - CH\,Cl^2.$$

Ces deux expériences sont suffisamment affirmatives pour nous permettre de tirer la conclusion suivante : *Un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, se combine toujours sans explosion, pour donner du tétrachlorure d'acétylène, pourvu que ce mélange ne renferme pas d'oxygène libre ou de gaz susceptible d'en fournir.*

La présence de l'oxygène est, en effet, nécessaire et suffisante pour qu'il y ait explosion.

Remplissons, comme tout à l'heure, un tube d'essai d'eau bouillie saturée de sel marin, en ayant soin de laisser entre le pouce et le liquide une bulle d'air. Remplissons ce tube à moitié d'acétylène, puis faisons arriver du chlore. Dès que la première bulle de chlore arrive au contact de l'acétylène, une flamme jaillit dans le tube et une détonation se fait entendre; les détonations, très faibles dans le cas d'un tube d'essai, peuvent devenir formidables si l'on opère sur de grands volumes de gaz. Reprenons le flacon de 5^{lit} qui nous a servi dans l'expérience précédente. Ce flacon étant rempli, avec les précautions citées plus haut, de chlore et d'acétylène, mettons-le en communication, à l'aide d'un tube coudé passant dans le bouchon et muni d'un robinet, avec un gazomètre à oxygène ou simplement avec l'atmosphère. Dès que nous ouvrons le robinet, nous voyons une flamme sillonner le tube; en même temps une violente détonation se fait entendre et le flacon vole en éclats. Nous pouvons donc dire *qu'un mélange de chlore et d'acétylène, exposé à la lumière diffuse, fait certainement explosion si ce mélange renferme de l'oxygène libre ou un gaz susceptible d'en fournir.*

L'explosion est due à l'acétylène monochloré qui prend feu directement à l'air.

Préparation du tétrachlorure d'acétylène

$$CH\,Cl^2 — CH\,Cl^2.$$

Comme conséquence des deux conclusions auxquelles je suis arrivé précédemment, on doit, pour éviter les explosions dans la chloruration de l'acétylène, s'arranger pour exclure toute rentrée d'air dans le vase où s'effectue la combinaison des deux gaz.

Pour cela, on prend un ballon de 700^{cc} de capacité, plongeant dans un bain-marie et fermé par un bouchon de caoutchouc à trois trous. Dans l'un d'eux passe un réfrigérant ascendant communiquant, par l'intermédiaire d'un tube deux fois coudé à angle droit, jusqu'au fond d'un flacon laveur *librement ouvert à l'air* et *complètement rempli* d'une solution de potasse. Si l'on a des raccords à faire, soit au réfrigérant, soit au tube coudé, il faut absolument exclure le caoutchouc ; celui-ci, sous des influences diverses, se ronge au bout de quelque temps ; une fissure se produit et l'appareil, mis ainsi en communication directe avec l'atmosphère, fait à coup sûr explosion. A la place du caoutchouc on prendra des bouchons de liège trempés dans la paraffine.

Les deux autres trous du bouchon reçoivent chacun un tube coudé à angle droit plongeant jusqu'à 1^{cm} du fond du ballon. Chacun de ces tubes est relié par l'intermédiaire d'un bouchon de liège paraffiné à un tube à robinet. L'un d'eux amène le chlore, l'autre l'acétylène.

Il est à remarquer qu'on amènerait toujours de l'air, dans le ballon où s'effectue la chloruration, soit en changeant un appareil à chlore épuisé, soit en changeant un appareil à acétylène. Pour obvier à cet inconvénient, on prend deux ballons à chlore communiquant à l'aide d'un tube en (T) avec un laveur à eau et à acide sulfurique, ce dernier se trouvant évidemment relié au tube à robinet

destiné à amener l'halogène dans le ballon. Lorsque l'un des appareils cessera de fonctionner, on fermera avec une bonne pince la branche du (T) à laquelle il se trouve relié. Le second appareil à chlore, ayant été mis en marche lorsque l'air qu'il peut contenir en sera complètement expulsé, on le reliera à la branche du tube en (T) (1) qui lui convient. En ouvrant la pince de ce tube on fera arriver, dans le ballon à chloruration, du chlore complètement exempt d'air.

L'acétylène étant produit par de l'eau tombant goutte à goutte, à l'aide d'un entonnoir à pointe effilée et recourbée sur du carbure de calcium, doit lui aussi être privé de toute trace d'oxygène. Comme pour le chlore, on accouple à un même tube en (T) deux flacons producteurs de gaz. La troisième branche du tube est reliée à un laveur à pyrogallate de potasse destiné à retenir l'oxygène qui pourrait s'échapper du carbure, puis à un laveur à acide sulfurique qui retiendra l'humidité. Ce dernier laveur est mis en communication avec l'une des branches d'un autre tube en (T); par la seconde branche de ce tube arrive un courant de gaz carbonique. La troisième branche, par l'intermédiaire du tube à robinet, conduit l'un quelconque de ces gaz dans le ballon. Pour mettre l'appareil en marche on lance dans le ballon, en ouvrant et fermant les pinces qu'il convient, du chlore et du gaz carbonique; l'appareil à acétylène étant détaché, on le met également en marche de façon à chasser l'air qu'il renferme. Au bout de deux ou trois minutes, lorsqu'on suppose que toute trace d'air est chassée dans les divers appareils, on arrête le courant de gaz carbonique, en fermant la pince du tube qui l'amène; on adapte l'appareil à acétylène à l'autre branche du tube en (T); en ouvrant la pince de ce tube l'acétylène arrive dans le ballon d'une façon régulière et relativement lente.

(1) Il vaudrait mieux, au point de vue de la sûreté, remplacer toutes *les pinces par* des tubes munis de robinet.

On peut ainsi, grâce à ce dispositif très simple, amener dans un même vase du chlore et de l'acétylène parfaitement débarrassés de toute trace d'air. Il est indispensable de prendre toutes ces précautions, car les explosions qui pourraient résulter d'une négligence sont très dangereuses. Pour plus de prudence, on peut même placer devant le vase où s'effectue la chloruration un panneau en bois.

Lorsque le ballon dans lequel on avait, avant la chloruration, placé environ 300^{gr} de $CH^2Cl.CH^2Cl$ bien sec, 30^{gr} de $AlCl^3$ anhydre et bien pulvérisé maintenu à la température de 55°-60°, est à peu près plein de liquide, on arrête le courant d'acétylène, on ferme le robinet à chlore et on lance un courant de gaz carbonique de façon à chasser de l'appareil toute trace d'acétylène. $AlCl^3$ est ajouté afin d'augmenter les rendements, car $CH^2Cl.CH^2Cl$ se transforme, sous l'influence du chlore, en tétrachlorure d'acétylène ($CH^2Cl.CH^2Cl$).

Alors on démonte le réfrigérant et l'ensemble des tubes amenant les gaz dans le ballon, on jette le contenu de celui-ci dans de l'eau glacée additionnée de HCl. Le liquide huileux obtenu est entraîné à la vapeur, séché et distillé. La portion passant entre 145°-147° est entièrement constituée par du tétrachlorure d'acétylène ($CHCl^2 — CHCl^2$). C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps, car en vingt-quatre heures, avec un appareil bien monté, on peut facilement obtenir 1^{kg} de ce produit.

Il est à remarquer (bien que la préparation que je viens de signaler soit la meilleure, car on a, comme je l'ai déjà dit, deux réactions tendant vers la production du même corps) qu'on peut remplacer le chlorure d'éthylène par du tétrachlorure de carbone CCl^4 et supprimer $AlCl^3$. Le mieux serait d'employer un liquide neutre, qui serait susceptible de dissoudre à la fois le chlore et l'acétylène; l'acétone réunit ces conditions, mais le chlore l'attaque. On peut encore, toujours avec le même dispositif, les

mêmes précautions et à la lumière diffuse, faire arriver le chlore et l'acétylène dans un grand flacon où s'effectuera la combinaison.

Action du chlore sur le tétrachlorure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium.

250^{gr} de tétrachlorure d'acétylène bien sec et 30^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé sont placés dans un ballon de 300^{cc} de capacité, plongeant dans un bain de paraffine. Ce ballon étant surmonté d'un réfrigérant ascendant, à l'aide d'un tube coudé à angle droit on y fait arriver jusqu'au fond un courant de chlore bien sec.

Le ballon étant maintenu à 100°, l'absorption du chlore est très faible, à peu près nulle; il ne se forme que des quantités infimes d'hexachloréthane.

Élevons la température à 118°-120° et agitons. L'absorption du chlore devient alors très rapide et en peu de temps le ballon est rempli d'une substance blanche à odeur de camphre très marquée. Lorsque la masse est complètement solide, on arrête le courant de chlore, on brise le ballon et l'on jette son contenu par petites portions dans l'eau chlorhydrique afin de détruire $AlCl^3$. On lave à l'eau distillée, à la potasse ou encore à la trompe, on sublime et l'on fait cristalliser dans la ligroïne. Ce corps fond à 187°-188°. L'analyse donne :

Substance	0^{gr},21
AgCl	0^{gr},761

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	89,6	89,8

Ce corps est donc de l'hexachloréthane ($CCl^3 — CCl^3$).

C'est également là un bon moyen de préparation de ce *corps; on a* au moins 80 pour 100 du rendement théorique.

Les réactions qui lui donnent naissance sont les suivantes :

$$(\alpha)\quad \begin{cases} CHCl^2 - CHCl^2 + (AlCl^3)^2 \\ \quad = AlCl^2 - CClCl - CClCl - AlCl^2 + 2(HCl). \end{cases}$$

$$(\beta)\quad \begin{cases} AlCl^2 - CClCl - CClCl - AlCl^2 + Cl^4 \\ \quad = (AlCl^3)^2 + CCl^3 - CCl^3. \end{cases}$$

Cette réaction nous a montré que la température de chloruration n'est pas la même pour deux dérivés inégalement chlorés de la série de l'éthane. Nous avons vu, en effet, par les expériences qui ont précédé, que la température de chloruration du chlorure d'éthylène

$$(CH^2Cl - CH^2Cl)$$

pour donner ($CHCl^2 - CHCl^2$) était 85°-90°, tandis que celle du tétrachlorure d'acétylène $CHCl^2 - CHCl^2$, pour donner $CCl^3 - CCl^3$, était de 118°-120°, c'est-à-dire bien différente de la première. Cela nous explique pourquoi le chlorure d'éthylène chloré à température déterminée 85°-90° donne exclusivement du tétrachlorure d'acétylène sans trace d'hexachloréthane.

Nous pouvons donc dire que *la température de chloruration pour deux dérivés chlorés différents de l'éthane est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.*

Nous voyons que, grâce au chlorure d'aluminium, on peut facilement remplacer tous les atomes d'hydrogène de l'éthane par du chlore, le résultat de la chloruration étant simplement *fonction de la température.*

Action du brome sur le tétrachlorure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium.

Dans un ballon de 500^{cc} de capacité, parfaitement sec, surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, j'ai placé 188^{gr} (une molécule) de tétrachlorure d'acétylène

$$(CHCl^2 - CHCl^2)$$

dépourvu de toute trace d'eau, 220^{gr} de brome parfaitement sec, et 25^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. A l'aide d'un bain de paraffine, j'ai porté le ballon à la température de 105°-110, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Un abondant dégagement d'acides chlorhydrique et bromhydrique se produit; on maintient à 105°-110° jusqu'à ce que tout le brome ait disparu. Ce terme est facile à reconnaître, car à l'atmosphère rougeâtre du ballon a succédé une atmosphère parfaitement incolore. La réaction est alors terminée, on cesse de chauffer.

A côté d'une petite quantité d'un liquide noirâtre, la plus grande partie du contenu du ballon est constituée par un corps solide cristallin en écailles. On brise le ballon, on lave ces écailles à l'eau distillée, à la soude et l'on essore à la trompe. Après dessiccation, on dissout dans le benzène et l'on décolore par le noir animal; on filtre et, par évaporation du dissolvant, on obtient de magnifiques cristaux transparents d'odeur légèrement camphrée. Abandonnés à l'air pendant quelque temps, ces cristaux deviennent complètement opaques.

Chauffés en tubes capillaires, la masse a complètement disparu à 335° en commençant à perdre du brome à 200°.

Ces cristaux renferment du chlore et du brome. Ils donnent à l'analyse :

Matière employée.....	0^{gr},288
Mélange de (AgCl + AgBr).....	0^{gr},769

0^{gr},558 de ce mélange éprouvent, par le chlore, une perte de poids égale à 0^{gr},076; soit, pour $C^2Br^2C^3l$,

	Observé.	Théorie.
Br.....	65^{gr},2	64^{gr},8
Cl.....	27^{gr},8	28^{gr},7

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie

à l'aide du bromure d'éthylène comme dissolvant :

Poids du corps	$3^{gr},7045$
Poids de $C^2H^4Br^2$	$85^{gr},357$
Point de congélation de $C^2H^4Br^2$ pur.....	$9°,83$
Point de congélation de $C^2H^4Br^2$ avec corps.....	$8°,4$

d'où, pour $C^2Cl^3Br^3$,

	Observé.	Calculé.
$M = 119\frac{4,32}{1,40}$	367	370

Cette analyse nous montre que nous avons affaire à du tribromotrichloréthane.

CHAPITRE II.

SÉRIE DU PROPANE.

J'ai voulu voir si la méthode de chloruration précédemment décrite s'applique avec un égal succès à la série du propane. Pour cela, je suis parti du dérivé le plus simple de la série du chlorure de propyle normal

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl).$$

J'ai préparé ce chlorure en saturant de gaz chlorhydrique et à froid de l'alcool propylique ($CH^3 - CH^2 - CH^2OH$), puis chauffant cette solution en matras de Wurtz scellés, au bain d'huile à 125°-130°, pendant cinq heures. Après refroidissement on casse la pointe du matras, on sépare la couche supérieure formée en grande partie de chlorure de propyle, on sèche, on distille en prenant ce qui passe à 46°-47°.

Mais il est indispensable, afin de bien connaître la com-

titution du produit résultant de la chloruration de ce corps, d'être éclairé sur le produit résultant de sa décomposition sous l'influence du chlorure d'aluminium seul.

Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de propyle.

Dans un ballon parfaitement sec de 250^{cc} de capacité plongeant dans l'eau glacée, et surmonté d'un réfrigérant ascendant vertical, communiquant (par l'intermédiaire d'un flacon vide afin d'éviter les absorptions) avec un laveur à eau distillée, on place 100^{gr} de chlorure de propyle dépourvu de toute trace d'eau. Par l'intermédiaire d'un large tube passant dans le bouchon du ballon, et communiquant, à l'aide d'un caoutchouc à gros diamètre, avec un petit matras bien sec, on fait tomber, en soulevant de temps en temps ce dernier, par petites portions du chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé.

Le chlorure d'aluminium se dissout en grande quantité dans le chlorure de propyle et cela sans dégagement gazeux à la température de 0°; 100^{gr} de chlorure de propyle dissolvent facilement à cette température 15^{gr} de chlorure d'aluminium. Enlevons l'eau glacée et laissons le ballon lentement reprendre la température du laboratoire. Nous apercevons deux couches : l'inférieure, brunâtre, contient la dissolution de chlorure d'aluminium; la supérieure, incolore, est constituée par du chlorure de propyle pur. Au niveau de ces deux couches et à la température de 15°-20° partent des bulles gazeuses, ce dégagement faible à basse température devient torrentiel à 30°-35°. Les produits gazeux de cette réaction sont constitués par de l'acide chlorhydrique et un corps gazeux qui s'échappe. Ce dernier gaz, dirigé dans du brome, est en grande partie absorbé. Si au bout d'un certain temps on détruit par la soude faible le brome en excès on trouve comme résidu un liquide incolore plus lourd que l'eau. Ce liquide lavé à l'eau distillée, séché sur du chlorure de calcium, bout exac-

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY ASTOR, LENOX AND TILDEN FOUNDATIONS

tement à 142° et a une densité égale à 1,941 à 16°. De plus, traité par de la potasse alcoolique, il donne un bromure C^3H^5Br bouillant à 56°,5. Ce dérivé dibromé est, on le voit, identique au bromure de propylène. Dans cette réaction il y a donc du propylène; ce même gaz donne, lorsqu'on le dirige dans le réactif de Denigès (1) porté à 80°-85°, un précipité jaune comme le fait le propylène. Je conclus donc que parmi les gaz dégagés il y a du propylène ($CH^3 - CH = CH^2$) dont la formation résulte des équations

$$(\alpha)\quad CH^3 - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = CH^3 - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 + HCl,$$

$$(\beta)\quad CH^3 - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 = CH^3 - CH = CH^2 + AlCl^3.$$

Cette décomposition a été déjà observée par Kerez (2).

Ce n'est pas tout. Chauffons, en effet, le ballon à 30°-35° afin de faire disparaître la couche supérieure déjà signalée, et jetons alors dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique le contenu du ballon. On obtient ainsi un liquide épais, lourd, fortement coloré, que l'on sèche et soumet à la distillation. Il distille tout d'abord à 46° un peu de chlorure de propyle qui n'a pas été décomposé, puis, tandis que la distillation continue, le thermomètre monte continuellement sans s'arrêter tant qu'il reste du liquide dans le ballon. Dans plusieurs de ces distillations il est allé jusqu'à 400°. N'ayant pu obtenir de liquide bouillant à point fixe il m'a été impossible de caractériser ces corps. Ce sont probablement des carbures résultant de la condensation, sous l'influence du chlorure d'aluminium, de plusieurs molécules de chlorure de propyle. Ce n'est, du reste, là qu'un cas particulier d'une propriété générale du chlorure d'aluminium. Nous verrons, en effet, que des

(1) Denigès, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIX-XX, p. 496.
(2) Kerez, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 231, 306.

corps analogues prennent naissance lorsqu'on traite, dans les mêmes conditions, le chlorure de butyle, d'amyle et d'hexyle. MM. Friedel et Craft (1) ont signalé ce fait à propos du chlorure d'amyle.

Cette solution de chlorure d'aluminium dans le chlorure de propyle, maintenue au-dessous de 0° à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin, additionnée d'une petite quantité de benzène, donne un dégagement torrentiel d'acide chlorhydrique. C'est là un moyen d'effectuer la réaction de MM. Friedel et Craft à basse température; on doit ainsi pouvoir substituer plusieurs radicaux gras à plusieurs atomes d'hydrogène d'un même noyau benzénique.

Je reviendrai ailleurs sur ce point.

Je ferai remarquer que du chlorure d'acétyle, ajouté à cette solution de chlorure d'aluminium dans

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl),$$

ne donne dans ces conditions aucune réaction.

Chloruration du chlorure de propyle.

Préparation du chlorure de propylène

$$CH^3 - CHCl.CH^2Cl.$$

— Avec le même dispositif et les mêmes précautions que précédemment on place dans le ballon qu'on prend de 350^{cc}, 250^{gr} de chlorure de propyle ($CH^3 - CH^2.CH^2Cl$), qu'on refroidit en faisant plonger le ballon dans l'eau additionnée de glace. A l'aide d'un tube coudé à angle droit, passant dans le bouchon et plongeant jusqu'à 1^{cm} du fond du ballon, on fait arriver un rapide courant de chlore parfaitement sec. En soulevant le petit ballon contenant le chlorure d'aluminium, on fait tomber de ce corps 0^{gr},25,

(1) FRIEDEL et CRAFT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, *p. 451*.

$0^{gr},30$ à la fois, environ toutes les cinq minutes, dans le chlorure de propyle souvent agité.

Tandis que le chlore s'absorde rapidement la masse devient brunâtre. Ayant pesé le ballon avant l'opération on le pèse de temps en temps et l'on arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids correspond à l'équation ci-dessous :

$$C^3H^7Cl + Cl^2 = C^3H^6Cl^2 + HCl\nearrow.$$

Pour les doses ci-dessus, soit 250^{gr} de

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Cl),$$

la chloruration dure, avec un courant régulier de chlore, environ cinq ou six heures et exige 12^{gr} à 15^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre.

Il est nécessaire dans cette réaction, pour avoir de bons rendements, de prendre certaines précautions.

D'abord, il ne faut pas d'un seul coup, surtout au début, ajouter une trop grande quantité de chlorure d'aluminium, sans quoi la réaction s'emballe, il se dégage des torrents de propylène et l'on perd ainsi du produit. De plus il est nécessaire, surtout encore au début, d'avoir une température basse, 0°; il faut donc constamment maintenir de la glace dans l'eau où se trouve le ballon et, dans le cas où la réaction deviendrait trop vive, en avoir une assez grande quantité pour refroidir énergiquement. Vers la fin de l'opération ces précautions sont moins utiles, on peut même supprimer la glace en grande partie.

Lorsque la chloruration est terminée on se place sous une hotte à bon tirage et l'on jette le contenu du ballon dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On lave successivement à l'eau glacée et à la potasse. La masse, qui était d'un brun très foncé, presque noir, devient par ce traitement presque incolore (si elle ne l'était pas on l'entraînerait à la vapeur). L'huile ainsi obtenue est

séchée et soumise à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à cinq boules.

J'ai isolé d'abord une petite quantité de chlorure de propyle qui n'avait pas réagi; entre 96°-97°, une grande quantité d'un liquide à odeur agréable de chloroforme. Au-dessus de 100°, passe une faible portion de dérivés chlorés supérieurs.

Le principal produit de cette réaction, c'est-à-dire le liquide passant à 96°-97°, est tout entier constitué par du chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$), dont la formation résulte de la fixation du chlore sur le propylène, au fur et à mesure de la formation de ce dernier gaz :

$$(\alpha)\quad CH^3 - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = CH^3 - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 + HCl,$$

$$(\beta)\quad CH^3 - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 = AlCl^3 + CH^3 - CH = CH^2,$$

$$(\gamma)\quad CH^3 - CH = CH^2 + Cl^2 = CH^3 - CHCl - CH^2Cl.$$

C'est là, si l'opération est bien conduite, un bon procédé de préparation de ce corps; les rendements sont de 70 à 75 pour 100 du rendement théorique.

Chloruration du chlorure de propylène.

Avec l'appareil de l'expérience précédente, on chlore, à la température de 35°-40°, 250^{gr} de chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$) auquel on ajoute, d'un seul coup, 2^{gr} de chlorure d'aluminium; puis, par portions d'environ 0^{gr},50, encore 13^{gr} de ce corps, soit 15^{gr} en tout. On arrête le courant de chlore lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^3H^6Cl^2 + Cl^2 = C^3H^5Cl^3 + HCl,$$

ce qui dure environ cinq heures.

A ce moment, et comme tout à l'heure, on détruit le

chlorure d'aluminium par l'eau ; on sèche et l'on distille à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Après une série de distillations fractionnées on recueille, tout d'abord, un peu de chlorure de propylène qui n'est pas entré en réaction, puis :

1° Entre 120°-125°, une faible portion d'un trichloropropane, c'est le dérivé $CH^3 — CCl^2 — CH^3Cl$;

2° La plus grande partie du résultat de cette chloruration passe entre 132°-140°, presque tout entier entre 135°-137°; sa densité à 16° est égale à 1,353. Il donne à l'analyse :

Substance	$0^{gr},242$
Chlorure d'argent	$0^{gr},706$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	72,06	72,2

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène comme dissolvant m'a donné :

Poids de substance	$2^{gr},26$
Poids de benzène	$42^{gr},8$
Point de congélation du benzène pur	5°,20
Point de congélation du benzène tenant les corps en dissolution	3°,37

d'où :

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49 \times \frac{5,28}{1,83}$	141	147

ce qui nous montre que ce liquide est un trichloropropane

$$C^3H^5Cl^3.$$

Quelle est sa constitution?

A priori, en se basant sur la propriété que possède le chlorure d'aluminium de créer sur les dérivés chlorés des

chaînes éthyléniques, on conçoit que, dans le chlorure de propylène ($CH^3 - CHCl - CH^2Cl$), le départ de HCl ne puisse se faire, entre 2 atomes de carbone, que de trois façons; si bien que, par cette méthode, l'on ne peut avoir que trois isomères :

a. Si, en effet, le départ d'acide chlorhydrique dans $\left[\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHCl} - \underset{(1)}{CH^2Cl}\right]$ se fait aux dépens de l'atome de chlore du carbone numéroté (1) et de l'atome d'hydrogène du carbone numéroté (2), l'on tombera sur le trichloropropane

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CCl^2} - \underset{(1)}{CH^2Cl}.$$

(1) $CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^3 - CCl = CH^2 + HCl$,

(2) $CH^3 - CCl = CH^2 + Cl^2 = CH^3 - CCl^2 - CH^2Cl$.

b. Si ce même départ de HCl se fait avec le chlore du carbone (2) et un atome d'hydrogène du carbone (1) on aura le trichloropropane (1.1.2) $(\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHCl} - \underset{(1)}{CHCl^2})$.

(1) $CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^3 - CH = CHCl + HCl$,

(2) $CH^3 - CH = CHCl + Cl^2 = CH^3 - CHCl - CHCl^2$.

c. Enfin, si HCl se fait avec (Cl) du carbone (2) et un (H) du carbone (3) on tombe sur la trichlorhydrine :

(1) $CH^3 - CHCl - CH^2Cl = CH^2 = CH - CH^2Cl + HCl$,

(2) $CH^2 = CH - CH^2Cl + Cl^2 = CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$.

Le principal dérivé chloré que j'ai obtenu dans cette réaction, celui bouillant à 135°-137°, traité par la potasse alcoolique, donne un dichloropropène $C^3H^4Cl^2$ bouillant à 75°-78°. Ce dérivé fixe deux atomes de brome pour donner un composé chlorobromé bouillant par perte d'acide bromhydrique à 190°-192°.

Or, M. Friedel (1) a démontré que le seul corps susceptible de donner ces dérivés répondait à la constitution ($\overset{(3)}{CH^3} - \overset{(2)}{CHCl} - \overset{(1)}{CHCl^2}$), c'est-à-dire au trichloropropane (1.1,2); c'est là un moyen de préparation de ce corps, les rendements sont de 50 à 55 pour 100 du rendement théorique.

3° A 158° on recueille une petite quantité d'un trichloropropane qui paraît être de la trichlorhydrine

$$CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl,$$

car ce corps, traité par de la potasse solide comme l'ont indiqué MM. Friedel et Reboul (2), donne tout comme la trichlorhydrine, traitée dans les mêmes conditions, deux épidichlorhydrines: (α) $CH^2 = CCl - CH^2Cl$, bouillant à 94°, et (β) $CHCl = CH - CH^2Cl$, bouillant à 106°-109°.

4° Au-dessus passe un mélange de tétra et pentachloropropane en faible quantité.

Cette réaction nous montre qu'il se forme les trois dérivés possibles, mais parmi eux c'est le dérivé (1.1,2) ($CH^3 - CHCl - CHCl^2$) qui de beaucoup est le plus abondant.

Chloruration du trichloropropane (1.1, 2) **et de la trichlorhydrine** ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$).

A 250^{gr} de trichloropropane (1.1, 2)

$$(CH^3 - CHCl - CHCl^2)$$

ajoutons d'un seul coup 15^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé et chlorons, en agitant souvent, à la température de 80°-85°; arrêtons l'opération lorsque

(1) FRIEDEL, *Bulletin Soc. chim.*, t. XXXIV, p. 129.
(2) REBOUL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, Supp., t. I, p. 229.

l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^3H^5Cl^3 + Cl^2 = C^3H^4Cl^4 + HCl.$$

Le liquide noir obtenu est traité comme d'habitude, entraîné à la vapeur, séché et distillé à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules.

On recueille ainsi :

1° Entre 178°-182° une grande quantité d'un liquide lourd, dont la densité à 16° = 1,525 ; il donne à l'analyse :

Substance	0,252
Chlorure d'argent	0,794

d'où, pour $C^3H^4Cl^4$

	Observé.	Calculé.
Cl	77,82	78,00

Le poids moléculaire a été déterminé à l'aide du benzène :

Poids de matière	$2^{gr},14$
» de benzène	$38^{gr},2$

Point de congélation du benzène pur	5°,20
» » tenant le corps en diss.	3°,66

d'où pour $C^3H^4Cl^4$

	Observé.	Calculé.
$M = 49\frac{5,6}{1,54}$	178	182

Saponifié par la potasse, il donne un trichloropropène bouillant à 140° : $C^3H^3Cl^3$; pour cela, 50^{gr} de ce tétrachloropropane ont été placés avec un excès de potasse alcoolique dans un ballon disposé sur un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant. J'ai chauffé jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure de potassium. A ce moment, j'ai ajouté une grande quantité d'eau ; il s'est précipité un liquide huileux, que j'ai décanté, lavé et séché.

Le dérivé $C^3H^4Cl^4$ a le même point d'ébullition, 179°, et les mêmes propriétés que celui que l'on obtient par fixation du chlore sur le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine, c'est-à-dire

$$(CH^2 = CH - CHCl^2).$$

J'en conclus que le dérivé tétrachloré qui s'est formé dans cette réaction est du tétrachloropropane (1.1, 2, 3) ($CH^2Cl - CHCl - CHCl^2$). Cette constitution est encore corroborée par ce fait que la trichlorhydrine de la glycérine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$), chlorée dans les mêmes conditions, donne avec de bons rendements le même produit.

Or la trichlorhydrine, par création de chaînes éthyléniques, ne peut donner que deux dérivés tétrachlorés :

(1) $$CH^2Cl - CHCl - CHCl^2,$$

(2) $$CH^2Cl - CCl^2 - CH^2Cl.$$

On voit qu'il n'y a que le dérivé (1.1, 2, 3) qui puisse résulter soit de la chloruration du trichloropropane (1.1, 2) ($CH^3 - CHCl - CHCl^2$), soit de la trichlorhydrine ($CH^2Cl - CHCl - CH^2Cl$).

2° A 194°-196° passe une assez grande quantité d'un dérivé chloré qui donne à l'analyse :

Poids de matière.....	$0^{gr},22$
» AgCl.....	$0^{gr},727$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Cl.....	81,7	81,98

Ce dernier corps est donc un pentachloropropane

$$C^3H^3Cl^5,$$

dont la densité à 16° est égale à 1,614.

CHAPITRE III.

SÉRIE DU BUTANE.

Le dispositif expérimental étant ici le même que dans la série précédente, je n'entrerai, à ce sujet, dans les opérations qui vont suivre, dans aucun détail.

De même que pour la série du propane, je suis parti ici du dérivé le plus simple de la série, c'est-à-dire du chlorure d'isobutyle : $[(CH^3) = CH - CH^2Cl]$. J'ai obtenu ce chlorure en saturant d'acide chlorhydrique gazeux l'alcool isobutylique $[(CH^3) = CH - CH^2OH)]$ maintenu à 0° par de la glace, et chauffant une telle solution dans des matras de Wurtz à 130° au bain d'huile. Après quatre heures de chauffe, on laisse refroidir; on obtient ainsi deux couches; on sépare la plus légère par décantation, on la lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, on la sèche et on la distille au bain-marie, en prenant ce qui passe exactement à 68°,5. Afin de bien connaître la constitution des corps résultant de sa chloruration, j'ai d'abord étudié son produit de décomposition avec le chlorure d'aluminium seul.

Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'isobutyle.

A 100^{gr} de chlorure d'isobutyle $[(CH^3)^2 = CH - CH^2Cl]$ placé dans le ballon plongeant dans l'eau glacée, on ajoute, par petites portions et en agitant, 15^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Ce corps se dissout en entier dans le chlorure d'isobutyle en colorant la masse en brun. On observe nettement deux couches : l'inférieure, constituée par la solution de $AlCl^3$ dans $[(CH^3)^2 = CH - CH^2Cl]$; la supérieure, formée de chlorure d'isobutyle pur. A cette température 0°, le dégagement gazeux est nul ou à peu près; mais enlevons la glace

du bain-marie, et laissons cette eau lentement s'échauffer. Nous voyons que, à une température nettement inférieure (8°-10°) à celle à laquelle a eu lieu une décomposition analogue dans la série du propane, se produit un dégagement gazeux au niveau des deux couches précédemment citées. Il s'échappe de l'acide chlorhydrique que retient l'eau du laveur, et un gaz sort de ce laveur. On dirige ce gaz dans du brome et, au bout de quelque temps, on détruit le brome en excès par la potasse : on trouve comme résidu un liquide incolore, lourd, dont la densité est égale à 1,795, à 16°. Ce liquide, lavé à l'eau distillée et séché, passe à la distillation sous pression normale à 148°-149°, avec perte de HBr; c'est du bromure d'isobutylène $(CH^3)=CBr-CH^2Br$. De plus, ce gaz, dirigé dans le réactif de Denigès, légèrement chauffé, donne un précipité jaune abondant. De ces deux réactions, je conclus que parmi les produits gazeux de la réaction il y a de l'isobutylène $\begin{matrix}CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CH^2$. Les réactions suivantes rendent compte de sa formation :

$$(1)\quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH^2-CH^2Cl+AlCl^3=\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH^2Cl,\\AlCl^2\end{matrix}+HCl,$$

$$(2)\quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH^2Cl\\AlCl^2\end{matrix}=AlCl^3+\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CH^2.$$

Nous voyons qu'en employant les mêmes proportions de réactif (chlorure organique, 100^{gr}; $AlCl^3$, 15^{gr}) dans la série du propane et du butane, la création de la chaîne éthylénique dans la série du butane se fait à une température inférieure à celle à laquelle se crée cette même chaîne dans la série du propane ; ce qui me permet de dire que *pour une même quantité de dérivé chloré et de chlorure d'aluminium la température à laquelle se crée la double liaison éthylénique pour deux dérivés chlorés analogues de deux séries différentes* varie en raison

inverse de la longueur de la chaîne de ces carbures. De même que dans la série du propane, si l'on jette dans l'eau le contenu du ballon, on obtient des carbures qui passent entre 100° et 400°.

Chloruration du chlorure d'isobutyle. — Cette chloruration s'effectue d'une façon tout à fait analogue à celle du chlorure de propyle. Je suis parti de 750^{gr} de chlorure d'isobutyle $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2Cl\right)$ que j'ai chloré par fraction de 250^{gr}.

Dans cette opération il faut encore plus de précautions que dans le cas du chlorure de propyle. On conçoit, en effet, que la décomposition du chlorure d'isobutyle, sous l'influence de $AlCl^3$, ayant lieu à une température plus basse encore que celle du chlorure de propyle, l'on soit obligé, pendant toute la chloruration, de refroidir d'une façon énergique et continue. Voici comment l'opération sera conduite : dans le bain-marie où plonge le ballon, il faut maintenir constamment une grande quantité de glace; de plus, il ne faut ajouter le chlorure d'aluminium qu'avec une extrême prudence, par portions de 0^{gr},15 et 0^{gr},20 à la fois, et ici 3^{gr} ou 4^{gr} de ce corps suffisent complètement pour chlorer 250^{gr} de chlorure d'isobutyle. Pour ces additions, on se laisse, du reste, guider par l'absorption du chlore. Après chacune de ces introductions, le chlore s'absorbe rapidement; ce n'est que lorsque cette absorption se ralentit qu'on en fait une nouvelle. Il va sans dire que le ballon est souvent agité. On arrête l'opération lorsque l'augmentation de poids du ballon correspond à l'équation

$$C^4H^9Cl + Cl^2 = C^4H^8Cl^2 + HCl,$$

ce qui dure cinq à six heures.

A ce moment on jette dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on lave comme il a déjà été dit, on sèche, *puis on distille* d'abord dans le vide en prenant tout ce qui

passe jusqu'à 110°-115° sous 1^{cm} de pression. Le liquide ainsi obtenu, débarrassé de la petite quantité de dérivés chlorés qui se décomposent à l'ébullition sous la pression normale, est soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à quatre boules.

Après une série de distillations on obtient :

1° Un peu de chlorure d'isobutyle qui n'a pas réagi;

2° Entre 106°-112° à peu près tout entier; à 108° une notable portion d'un liquide qui bout sans décomposition et donne à l'analyse :

Substance	$0^{gr},23$
AgCl	$0^{gr},1595$

d'où, en centièmes

	Trouvé.	Théorie.
Cl	55,83	55,98

Le poids moléculaire déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène donne

Poids de benzène	$46^{gr},505$
Poids de la substance	$1^{gr},935$
Point de congélation du benzène pur	5°,22
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution	3°,56

d'où

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{4,13}{1,66}$	122	127

Ce même composé a été traité par la potasse alcoolique. Pour effectuer cette décomposition j'ai pris 50^{gr} du dérivé $C^4H^8Cl^2$ que j'ai placés avec de la potasse alcoolique, en quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour provoquer le départ d'une molécule de HCl, dans un ballon chauffé au bain-marie et surmonté d'un réfrigérant ascendant. J'ai chauffé jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure de potassium; après filtration et

précipitation par l'eau, j'ai séparé un liquide, lequel, après lavages et dessiccation, passe à la distillation, en grande partie à 65°-68°; c'est du monochloro-1-isobutène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CHCl$ dont la densité à 16° est égale à 0,925, corps dont la constitution est bien connue (OEconomides, *Bull. Soc. chimique,* t. XXXV, p. 498). Car ce corps a déjà été obtenu par saponification à l'aide de la potasse alcoolique sur le dérivé dichloré provenant de la combinaison du chlore et de l'isobutène, c'est-à-dire de

$$\begin{matrix}CH^3\\CA^3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH^2Cl.$$

J'en conclus que le composé obtenu est du chloroisobutène $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CCl-CH^2Cl\right)$. L'on obtient pour ce corps 25 à 40 pour 100 du rendement théorique.

3° Entre 158°-162° une seconde quantité d'un autre liquide qui donne à l'analyse :

Substance	$0^{gr},2605$
AgCl	$0^{gr},6945$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	65,85	65,94

le poids moléculaire à l'aide du benzène comme solvant donne :

Poids de benzène	$45^{gr},82$
Poids de la substance	$1^{gr},864$
Point de congélation du benzène pur	5°,20
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution	3°,95

d'où

	Trouvé.	Calculé.
$M=49\frac{4,06}{1,25}$	158	161,5

Quelle est la constitution de ce trichloroisobutane?

Théoriquement, par création de chaînes éthyléniques sur le dichloroisobutane $\left(\begin{matrix}(3)\ CH^3\\(4)\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!\!\overset{(2)}{C}Cl-\overset{(1)}{C}H^2Cl\right)$, on ne peut obtenir que les dérivés suivants :

1° Si HCl se forme avec Cl du carbone (2) et H du carbone (1), l'on arrive au trichloroisobutane (1.1,2) $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\,Cl-CHCl^2\right)$

$$(\alpha)\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\,Cl-CH^2Cl = HCl + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CHCl,$$

$$(\beta)\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CHCl + Cl^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\,Cl-CHCl^2.$$

2° Si HCl se fait avec (Cl) du carbone (2) et un (H) des carbones (3) ou (4), on tombe sur le méthyl (2) trichloropropane (1.2.3)

$$(\alpha)\qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C\,Cl-CH^2Cl = HCl + CH^2=\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}-CH^2Cl,$$

$$(\beta)\qquad CH^2=\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}-CH^2Cl + Cl^2 = CH^2Cl-\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}\,Cl-CH^2Cl.$$

Le trichloroisobutane auquel j'ai affaire doit avoir la constitution (1.1.2) $[(CH^3)^2=CCl-CHCl^2]$, car j'ai montré que, soit dans les cas de chloruration ou de bromuration, en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium en partant d'un dérivé dichloré ou dibromé, c'est toujours l'atome de carbone déjà chloré et le plus riche en hydrogène qui est substitué; ici dans

$$\begin{matrix}(3)\ CH^3\\(4)\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!\!\overset{(2)}{C}Cl-\overset{(1)}{C}H^2Cl,$$

c'est le carbone (1). Par conséquent, le trichloroisobutane en question doit être le trichloroisobutane (1.1.2)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown C\,Cl - CH\,Cl^2 ;$$

sa densité à 16° est égale à 1,295.

C'est là un assez bon moyen de préparation, car dans cette réaction c'est ce corps qui se forme en plus grande abondance; les rendements sont de 45 à 40 pour 100 du rendement théorique.

3° Entre 170°-175° on recueille une très faible quantité d'un trichloroisobutane $C^4H^7Cl^3$. Ce corps donne en effet à l'analyse :

Poids de matière.....	$0^{gr},224$
» AgCl.....	$0^{gr},603$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	$66^{gr},5$	$65^{gr},94$

4° Au-dessus passe une petite quantité d'un mélange que nous allons voir constituer par du tétra- et du pentachloroisobutane. On voit ici que les rendements en dichloroisobutane laissent à désirer. Cela tient à ce que la chloruration du dichloroisobutane s'effectue à 0°. Il faudrait, pour n'avoir que ce dernier corps, chlorer au-dessous de 0°.

Chloruration du trichloroisobutane 1.1,2.

$$\left[\begin{matrix} CH^3 \\ (3) \\ CH^3 \\ (4) \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown \underset{(2)}{C\,Cl} - \underset{(1)}{CH\,Cl^2}\right].$$

250^{gr} de trichloroisobutane

$$(1.1,2)\,[(CH^3)^2 = C\,Cl - CH\,Cl^2]$$

additionnés par petites portions de 4^{gr} à 5^{gr} de chlorure d'aluminium anhydres et pulvérisés, sont chlorés à la

température de 25°-30°, jusqu'à ce que l'augmentation de poids du ballon corresponde à l'équation (durée cinq heures) :

$$C^4H^7Cl^3 + Cl^2 = C^4H^6Cl^4 + HCl\nearrow.$$

On détruit le chlorure d'aluminium comme d'habitude, on sèche et l'on distille d'abord dans le vide en prenant tout ce qui passe jusqu'à 120° sous 1^{cm} de pression; puis ce liquide est distillé à la pression normale à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à trois boules. On recueille tout d'abord un peu de trichloroisobutane puis :

1° Entre 185°-190° un liquide qui donne à l'analyse :

Substance	0^{gr},247
AgCl	0^{gr},7235

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	72^{gr},35	72^{gr},44

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène donne :

Poids de C^6H^6	36^{gr},85
» du corps	2^{gr},34
Point de congélation du benzène pur	5°,20
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution	3°,56

d'où :

	Trouvé.	Théorie.
$M = 49\frac{6,25}{1,64}$	189^{gr}	196^{gr}

Sa densité à 16° est égale à 1,43.

2° Entre 210°-215° passe un liquide lourd qui donne :

Substance	0^{gr},334
AgCl	1^{gr},034

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	77^{gr},06	77^{gr},46

Pour le poids moléculaire à l'aide du benzène on a :

Poids de matière.....	$2^{gr},13$
» benzène.....	$45^{gr},4$
Point de congélation du benzène pur.....	$5°,20$
Point de congélation du benzène tenant le corps en dissolution..	$4°,18$

d'où :

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{4,69}{1,02}$.....	223^{gr}	$228^{gr},5$

La densité de ce corps prise à 16° est égale à 1,579.

Comme on le voit, ce corps est un pentachloroisobutane $C^4H^5Cl^5$. On a ce corps avec les mêmes rendements que le précédent, 45 pour 100.

Il est vraisemblable qu'en prenant pour point de départ le tétra- ou le pentachloroisobutane on peut facilement, avec $AlCl^3$ et en élevant la température, pousser la chloruration plus loin. Je me suis arrêté à ces derniers termes.

CHAPITRE IV.

SÉRIE DU PENTANE.

Dans cette série je suis parti du chlorure d'amyle correspondant à l'alcool inactif, c'est-à-dire du méthyl (2) chlorobutane (4) $CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2 - CH^2Cl$.

J'ai préparé ce corps en suivant les indications données par M. Lebel (1), c'est-à-dire que j'ai soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux l'alcool amylique du commerce porté à l'ébullition. L'alcool inactif s'éthérifiant de préférence dans ces conditions, j'ai pu obtenir le chlorure

(1) LEBEL, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 813.

d'amyle inactif dans un grand état de pureté, passant à 98°-99° à la pression ordinaire.

Chloruration du méthyl (2) chlorobutane (4).

$$\underset{(1)}{CH^3}-\underset{(2)}{\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{CH}}}-\underset{(3)}{CH^2}-\underset{(4)}{CH^2Cl}.$$

Cette chloruration s'effectue en prenant les mêmes précautions que pour le chlorure de butyle. Mais ici, pour 250^{gr} de chlorure organique, il suffit de 2^{gr} à 2^{gr},5o de chlorure d'aluminium. Je suis parti de 500^{gr} de chlorure d'amyle inactif que j'ai chloré par fraction de 250^{gr} à la fois, et arrêtant l'opération lorsque l'augmentation de poids du ballon correspondait à l'équation

$$C^5H^{11}Cl + Cl^2 = C^5H^{10}Cl^2 + HCl.$$

On détruit par l'eau comme d'habitude, on sèche et l'on distille d'abord dans le vide en prenant tout ce qui passe à 120°-125° sous 1^{cm} de pression.

Le liquide ainsi obtenu est de nouveau distillé à la pression ordinaire à l'aide d'une colonne de Lebel à trois boules. Il passe tout d'abord une assez grande quantité de chlorure d'amyle, qui n'est pas rentré en réaction, puis le thermomètre monte rapidement à 170°. Entre 174°-185° passe une notable portion qui cristallise en partie dans le réfrigérant. Le reste du résultat de cette chloruration passe entre 215°-225°.

1° Le produit liquide recueilli entre 174°-185° est soumis à l'action d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, afin de séparer tout ce qui peut cristalliser.

On essore ces cristaux à la trompe en y joignant ceux qui se trouvent dans le réfrigérant, on les sèche entre des doubles de papier-filtre et on les fait cristalliser dans le benzène.

Ces cristaux passent à la distillation entre 175°-178°

et fondent en tube capillaire à 115°-116°; ils possèdent une odeur camphrée très marquée et donnent à l'analyse :

Substance	$0^{gr},261$
AgCl	$0^{gr},6415$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	60,67	60,70

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide du benzène comme dissolvant :

Poids de benzène	$42^{gr},25$
» substance	$2^{gr},04$

Point de congélation du benzène pur	5°,20
» » avec le corps en dissol...	3°,83

d'où

		Trouvé.	Calculé.
M	$49\frac{4,82}{1,37}$	171	175,5

Cette analyse nous montre que nous avons un trichloropentane $C^5H^9Cl^3$.

Le corps liquide, recueilli à cette même température (174°-185°), soumis de nouveau à la distillation, passe en entier à (180°-185°) et répond, lui aussi, à un trichloropentane; sa densité prise à 16° est égale à 1,234.

2° Quant au corps liquide passant à 215°-225°, nous allons voir qu'il est constitué par un tétrachloropentane.

Dans cette expérience il ne s'est pas formé de dichloropentane ($C^5H^{10}Cl^2$). Cela tient à ce que la température de chloruration de ce dérivé est à 0°, si bien qu'il se transforme en dérivé trichloré au fur et à mesure de sa formation. Pour avoir le composé $C^5H^{10}Cl^2$, il faudrait effectuer la réaction au-dessous de 0°.

Préparation du tétra- et pentachloropentane. — Reprenons 250^{gr} de chlorure d'amyle et faisons passer le chlore dans les mêmes conditions que tout à l'heure, mais n'arrêtons le courant de chlore que lorsque l'équation

suivante sera satisfaite

$$C^5H^{11}Cl + Cl^6 = C^5H^8Cl^4 + 3HCl,$$

et, lorsque la chloruration approchera de sa fin, enlevons la glace de façon à activer l'absorption du chlore.

Après destruction par l'eau de $AlCl^3$ et dessiccation, distillons d'abord dans le vide, en prenant tout ce qui passe jusqu'à 130° sous 1^{cm} de pression.

Puis enlevons le réfrigérant et recueillons à part ce qui passe au-dessus. Tout ce qui reste passe à peu près en entier entre 140°-150° sous la même pression. Ce corps cristallise en grande partie dans le flacon à vide.

Pour augmenter la rapidité de cette cristallisation, plongeons ce vase dans la glace et abandonnons-le à lui-même quelque temps.

1° Redistillons à la pression normale, à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à deux boules, tout le liquide recueilli tout à l'heure jusqu'à 130° sous 1^{cm} de pression. Entre 174°-185°, on obtient un peu de trichloropentane, mais la principale portion passe entre 220°-225° en perdant un peu d'acide chlorhydrique. Ce liquide, soumis à l'analyse, donne :

Matière	$0^{gr},26$
AgCl	$0^{gr},713$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	67,73	67,65

Pour le poids moléculaire à l'aide du benzène, on a

Poids de benzène	$38^{gr},82$
» matière	$2^{gr},34$
Point de congélation du benzène pur	5°,20
» » tenant le corps en diss.	3°,75

d'où

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{602}{145}$	203	210

Ce corps est donc un tétrachloropentane dont la densité à 10° est égale à 1,427. On obtient ce corps avec environ 40 pour 100 du rendement théorique.

2° Quant au produit passant dans le vide sous 1^{cm} de pression entre 145°-150°, essorons les cristaux à la trompe, séchons entre des doubles de papier filtre et faisons recristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux qui fondent à 76°-77° et donnent à l'analyse :

Matière	$0^{gr},355$
AgCl	$1^{gr},047$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	72,8	72,6

Le poids moléculaire a été déterminé à l'aide du benzène

Poids de C^6H^6	$44^{gr},52$
» substance	$2^{gr},36$

Point de congélation du benzène pur	5°,20
» » avec corps	4°,13

d'où

	Trouvé.	Calculé.
$M = 49\frac{5,3}{1,07}$	241	244

Ce corps est un pentachloropentane; cette réaction le donne avec 50 pour 100 du rendement théorique.

Cette méthode de chloruration appliquée au chlorure d'hexyle donne directement un tétrachlorohexane $C^6H^{10}Cl^4$; mais je ferai connaître dans une Note ultérieure les résultats de cette chloruration.

Le chlorure d'aluminium étant un agent de chlorura-

tion puissant dans la série grasse, grâce à la propriété qu'il possède de créer sur les carbures d'hydrogène saturés chlorés acycliques des doubles liaisons éthyléniques, on conçoit *a priori* que son action soit nulle dans la série du méthane où de telles chaînes sont impossibles à créer. J'ai en effet essayé de passer du chloroforme au tétrachlorure de carbone en chlorant le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium. Toutes les tentatives ont été vaines. Je n'ai pu par ce moyen obtenir en abondance CCl^4.

Telle est cette nouvelle méthode de chloruration. On voit qu'elle s'applique avec succès à la série acyclique. Bien qu'il m'eût été facile de préparer un très grand nombre de dérivés chlorés par ce procédé, je ne me suis pas attaché à ce point ; j'ai voulu simplement montrer que cette méthode permet, étant donné un carbure saturé chloré quelconque $C^nH^{(2n+2-m)}Cl^m$ de la série acyclique, de préparer les dérivés supérieurs

$$C^nH^{2n+2-(m+1)}Cl^{m+1}, \quad C^nH^{2n+2-(m+2)}Cl^{m+2}, \quad \ldots.$$

DEUXIÈME PARTIE.

BROMURATION.

Frappé de la facilité avec laquelle le chlorure d'aluminium permet la chloruration des carbures d'hydrogène chlorés saturés acycliques, je me suis demandé si le bromure d'aluminium ($AlBr^3$) anhydre ne jouirait pas d'une propriété analogue vis-à-vis ces mêmes carbures bromés. L'expérience n'a pas tardé à me démontrer que ce corps, agissant

dans des conditions déterminées sur les carbures d'hydrogène bromés saturés, crée, par perte d'acide bromhydrique sur ces carbures, des doubles liaisons éthyléniques. J'ai immédiatement songé à édifier, à l'aide de ce puissant agent de synthèse, une méthode de bromuration de tous points analogues à la méthode de chloruration précédemment étudiée.

Je me bornerai, ici, me réservant de les vérifier par l'expérience, à citer les règles auxquelles obéit cette méthode.

La température de bromuration de deux dérivés bromés analogues de deux séries différentes, pour une même quantité de bromure d'aluminium et de bromure organique, est en raison inverse de la longueur de la chaîne de ces deux bromures.

Nous verrons, en effet, que la température (T) de bromuration des bromures de propyle

$$(CH^3 - CH^2 - CH^2Br),$$

pour arriver au bromure de propylène

$$(CH^3 - CHBr - CH^2Br),$$

est inférieure à la température (T') de bromuration du bromure d'éthyle pour arriver au bromure d'éthylène

$$(CH^2Br - CH^2Br).$$

Pour une même quantité de bromure d'aluminium et de bromure organique la température de bromuration de deux dérivés inégalement bromés d'une même série est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.

L'expérience vérifiera également cette règle. Nous verrons, par exemple, que la température (T) de bromuration du bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), pour arriver

au bromure d'éthylène (CH^2Br-CH^2Br), est inférieure à la température (T') de bromuration du tétrabromure d'acétylène ($CHBr^2.CHBr^2$) pour arriver à l'hexabrométhane (CBr^3-CBr^3).

Toutes ces bromurations, à cause de l'état liquide du brome et de la grande solubilité du bromure d'aluminium dans cet halogène, sont plus faciles à réaliser que les chlorurations correspondantes.

Le bromure d'aluminium qui m'a servi, je l'ai préparé en faisant passer un courant de brome sec sur de l'aluminium, chauffé au rouge sombre, dans un tube de porcelaine; tout le brome est à peu près entièrement transformé en bromure métallique, qui distille et qu'on reçoit dans un vase refroidi bien sec. On obtient ainsi du bromure d'aluminium parfaitement anhydre, souillé d'une petite quantité de brome qui ne gêne pas ici. Pour l'avoir absolument pur, on le redistille.

Avec le bromure d'aluminium et du brome bien sec, j'ai fait une solution au tiers de :

Brome.....	2 parties.
$AlBr^3$.....	1 partie.

Cette solution étant d'une très grande commodité, on la conserve dans un flacon bien sec bouché à l'émeri.

Voici, en outre, pour ne plus y revenir, le dispositif expérimental et le mode opératoire très simples que je vais toujours employer dans les opérations qui vont suivre :

Le mélange en réaction

(bromure organique + brome + $AlBr^3$)

est placé dans un ballon de capacité variable, suivant les cas, soit 500^{cc} plongeant dans un bain-marie qu'on pourra refroidir ou chauffer. Ce ballon est fermé par un bouchon à deux trous dont l'un reçoit une ampoule à brome, l'autre

un réfrigérant ascendant vertical sec, communiquant par l'intermédiaire d'un tube deux fois recourbé à angle droit, avec un flacon vide (pour éviter les absorptions); ce flacon est suivi d'un second laveur à moitié plein d'eau distillée destinée à dissoudre l'acide bromhydrique qui se dégage. (Le tube amenant ce dernier gaz ne doit arriver qu'à la surface de l'eau.) Le terme de toutes ces bromurations se reconnaît facilement à ce que à l'atmosphère brun rougeâtre du ballon fait suite, lorsque la bromuration est terminée, une atmosphère complètement incolore.

A ce moment, le contenu du ballon est jeté par petites portions dans l'eau distillée additionnée d'acide bromhydrique afin de dissoudre le bromure d'aluminium. On lave successivement à l'eau additionnée de HBr, à l'eau distillée et à la potasse faible; après tous ces traitements, la masse qui, au début, était noirâtre, devient légèrement brune et parfaitement transparente; si ce résultat n'est pas atteint, on l'entraîne à la vapeur lorsque c'est possible. Sinon on dissout dans la benzine, on sèche, on distille ensuite (après avoir chassé la benzine au bain-marie), soit à la pression normale, soit dans le vide.

Ayant eu dans ces bromurations beaucoup de distillations à faire sous pression réduite, je me suis toujours servi, avec avantage, pour ces opérations, d'un matras d'essayeur, à soudure latérale distante de $0^m,15$ de la panse. Ces matras sont très économiques et résistent dans le vide à de hautes températures.

CHAPITRE I.

SÉRIE DE L'ÉTHANE.

Action du bromure d'aluminium sur le bromure d'éthyle. — Il ne faut pas songer ici à provoquer la dé-

composition du bromure d'éthyle en chauffant le mélange

$$(CH^3 - CH^2Br + AlBr^3)$$

à la pression normale, car cette décomposition ayant lieu à une température supérieure au point d'ébullition (38°,4) du bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), il en résulte que si l'on chauffe au delà de ce point, le bromure organique sort du champ de la réaction sans réagir sur le bromure métallique. Aucune décomposition n'a lieu.

Il faut, pour provoquer cette décomposition, chauffer en tubes scellés. Pour cela, on prend des tubes résistants, et dans chacun d'eux on place environ 5^{gr} de bromure d'éthyle et 1^{gr} de bromure d'aluminium, on refroidit ce mélange et on scelle le tube avec soin; on l'enferme dans une gaine en fer et on le chauffe au bain-marie (100°) pendant cinq heures. On prépare ainsi une vingtaine de tubes. Après refroidissement, on voit que le bromure d'aluminium s'est complètement dissous dans le bromure d'éthyle pour donner un liquide brunâtre. Chacun de ces tubes supportant une *pression énorme,* il faut les manier avec le plus grand soin, les ouvrir à la flamme, après les avoir entourés d'un linge, et recevoir aussitôt dans du brome, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, les gaz qui, du tube, s'échappent en sifflant.

L'excès de brome est détruit par la potasse faible : au fond du liquide tombe un corps huileux qu'on décante, lave, sèche et distille. Ce corps distille à 131°; c'est du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$) qui résulte de la combinaison du brome avec l'éthylène provenant du bromure d'éthyle.

On voit donc que le bromure d'aluminium, agissant dans ces conditions sur le bromure d'éthyle, donne de l'éthy-

lène; on doit avoir

(1) $CH^2Br - CH^3 + AlBr^3 = CH^2Br - CH^2 - AlBr^2 + HBr.$

(2) $CH^2Br - CH^2 - AlBr^2 = AlBr^3 + CH^2 = CH^2.$

Bromuration du bromure d'éthyle. Préparation du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$).

Avec le dispositif indiqué, on place dans le ballon 220^{gr} de bromure d'éthyle ($CH^3 - CH^2Br$), bien pur et privé d'eau, avec 240^{gr} de brome sec. A l'aide de l'entonnoir à robinet, on fait couler en mince filet 120^{gr} de la solution bromée de bromure d'aluminium au tiers. Cela revient évidemment à ajouter 320^{gr} de brome et 40^{gr} de bromure d'aluminium. A froid et par agitation, il se produit un dégagement régulier, mais lent d'acide bromhydrique; il vaut mieux, afin d'activer la réaction, chauffer doucement au bain-marie jusqu'à 65°-70°. On maintient cette température jusqu'à ce que l'atmosphère brune du ballon ait disparu; c'est-à-dire jusqu'à ce que le brome soit entièrement absorbé. On traite alors comme il a été dit, on entraîne à la vapeur, on sèche et l'on distille. Ce liquide passe à peu près tout entier à 131°; refroidi au moyen de la glace, il donne des cristaux qui fondent à 9°, le corps est identique à celui obtenu par l'action de l'éthylène sur du brome. C'est donc du bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$). Il est à noter que, dans cette réaction, je n'ai obtenu que du bromure d'éthylène. La formation s'explique facilement par la combinaison du brome à l'éthylène et cela au fur et à mesure de la formation de ce dernier gaz par suite de l'action du bromure d'aluminium sur ($CH^3 - CH^2Br$)

$$CH^2 = CH^2 + Br^2 = CH^2Br - CH^2Br.$$

Cette opération, qui dure environ trois heures, donne, si elle est bien conduite, au moins 90 pour 100 du rendement théorique.

100gr de C^2H^5Br m'ont, en effet, donné 165 de $(CH^2Br - CH^2Br)$.

Action du bromure d'aluminium sur le bromure d'éthylène.

Le ballon contenant 150gr de $CH^2Br - CH^2Br$ et 30gr de $AlBr^3$ est chauffé au bain de paraffine à 105°-110°. A cette température il se produit un dégagement formé d'acide bromhydrique et d'un gaz qui ne peut retenir l'eau du laveur.

Dirigeons ce gaz dans un long tube, sur les parois duquel nous aurons fait couler du chlorure cuivreux ammoniacal; ce gaz y donne un précipité rouge. De plus ce gaz est absorbé par le brome pour donner du tétrabromure d'acétylène $(CHBr^2 - CHBr^2)$. J'en conclus que parmi les produits gazeux de la réaction il y a de l'acétylène dont la formation est due aux équations

$$(1)\quad \begin{cases} CH^2Br - CH^2Br + (AlBr^3)^2 \\ \quad = AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 + (HBr)^2, \end{cases}$$

$$(2)\quad AlBr^2 - CHBr - CHBr - AlBr^2 = AlBr^3 + CH \equiv CH.$$

En chauffant à 90°-100° des quantités équimoléculaires de bromure d'éthylène et de brome en présence de $AlBr^3$, on obtient du tétabromure d'acétylène, mais c'est là un fait sans intérêt aujourd'hui où l'acétylène est si facile à se procurer.

Bromuration du tétrabromure d'acétylène. Préparation de l'hexabrométhane C^2Br^6.

173gr de tétrabrométhane $(CHBr^2 - CHBr^2)$, symétrique, parfaitement secs, sont placés dans le ballon avec

90gr de brome également dépourvus de toute trace d'eau.

A l'aide de l'entonnoir à robinet, on ajoute 120gr de la solution bromée à $\frac{1}{3}$ de $AlBr^3$. On porte à l'aide d'un bain de paraffine le ballon à 105°-110° en ayant soin d'agiter souvent. On obtient ainsi un dégagement rapide et régulier d'acide bromhydrique.

Lorsque ce dégagement cesse, tout le brome est absorbé; le contenu du ballon est alors complètement solide. On laisse refroidir, et par rupture du ballon on projette son contenu en petites portions dans l'eau additionnée d'acide bromhydrique. On lave à la trompe successivement, à l'eau distillée et à la soude faible, puis on sèche à l'étuve à 100°. On obtient ainsi une masse noirâtre dans laquelle on distingue très nettement des cristaux. On l'épuise par le sulfure de carbone. Ce dissolvant laisse, après évaporation à basse température, de gros cristaux orthorhombiques transparents qui se détruisent, avant de fondre, vers 205° avec perte de brome.

L'analyse donne les résultats suivants :

Matière	0gr,204
AgBr	0gr,462

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie.
Br	94,9	95,2

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie, à l'aide du benzène comme dissolvant :

Benzène	76gr,415
Matière dissoute	2gr,365
Abaissement	0°,30
Poids moléculaire trouvé	500
» » théorique	504

Ce corps est donc de l'hexabrométhane. C'est là un bon

moyen de préparation de ce composé ; les rendements sont de 60-65 pour 100 du rendement théorique. Sa formation résulte de la série des équations suivantes :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} CHBr^2 - CHBr^2 + (AlBr^3)^2 \\ \quad = AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + 2HBr, \end{array}\right.$$

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} AlBr^2 - CBr^2 - CBr^2 - AlBr^2 + Br^4 \\ \quad = CBr^3 - CBr^3 + (AlBr^3)^2. \end{array}\right.$$

Nous voyons qu'on peut, en partant du bromure d'éthyle, à l'aide du bromure d'aluminium, préparer d'abord le bromure d'éthylène ($CH^2Br - CH^2Br$), à l'aide de celui-ci le tétrabromure d'acétylène, et enfin, avec ce dernier, l'hexabrométhane (C^2Br^6). De plus, nous avons vu que, à mesure qu'on s'élève, la température de bromuration augmente, ce qui vérifie la deuxième loi énoncée au début.

CHAPITRE II.

SÉRIE DU PROPANE.

Préparation du bromure de propylène ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$).

De même que dans la série précédente, je suis parti du dérivé le plus simple de la série du bromure de propyle ($CH^3 - CH^2 - CH^2Br$), obtenu en chauffant en vase clos à 130° l'alcool propylique normal saturé d'acide (HBr).

Dans le ballon, on place 246^{gr} de bromure de propyle avec 220^{gr} de brome, le tout dépourvu de toute trace d'eau. A l'aide de l'entonnoir à robinet, on fait couler en mince filet dans ce mélange 150^{gr} de la solution bromée de $AlBr^3$.

A froid, la réaction marche très lentement; afin de l'activer, on chauffe jusqu'à 45°-55°. A cette température, on obtient un dégagement rapide et régulier de HBr; la réaction est terminée au bout de deux heures environ. Du reste, ce terme se reconnaît à l'atmosphère complètement incolore du ballon. Il est alors indispensable de cesser l'action de la chaleur, sans quoi le bromure d'aluminium, continuant à agir sur les produits formés, compromet d'autant les rendements en bromure de propylène.

On détruit comme il a été indiqué, on entraîne à la vapeur, sèche et distille. On obtient ainsi un liquide lourd, incolore, qui passe à peu près complètement à 142°, sous la presion normale. Ce corps est constitué par du bromure de propylène ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$), dont la formation s'explique par les équations suivantes :

(1) $$CH^3 - CH^2 - CH^2Br + AlBr^3 = CH^3 - CH\begin{matrix}CH^2Br \\ AlBr^2\end{matrix} + HCl.$$

(2) $$CH^3 - CH\begin{matrix}CH^2Br \\ AlBr^2\end{matrix} = AlBr^3 + CH^3 - CH = CH^2.$$

(3) $$CH^3 - CH = CH^3 + Br^2 = CH^3 - CHBr - CH^2Br.$$

C'est là un excellent procédé de préparation de ce corps; les rendements sont de 90 à 95 pour 100 du rendement théorique si l'opération est bien conduite : en partant de 250^{gr} de bromure de propyle, j'ai obtenu 370^{gr} de dérivé dibromé.

Bromuration du bromure de propylène.
Préparation du tribromopropane (1.1) (2)

$$(\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}).$$

On traite 202^{gr} de bromure de propylène

$$(CH^2 - CHBr - CH^2Br)$$

THE NEW YO
PUBLIC LIBR
ASTOR, LEN
TILDEN FOU

additionnés de 80^{gr} de brome, par 120^{gr} de la solution bromée de bromure d'aluminium, en opérant comme dans l'expérience précédente. On porte lentement la température vers 60°. Lorsque l'atmosphère brune du ballon a disparu, on jette dans l'eau additionnée d'acide bromhydrique, on entraîne à la vapeur, sèche et distille dans le vide. Ces distillations ont été effectuées à l'aide d'un matras d'essayeur déjà décrit, dont la panse a un volume d'environ 300^{cc}. De plus, afin d'être bien fixé sur le point d'ébullition du produit que j'obtenais, je distillais au moins 200^{gr} de liquide à la fois.

En opérant ainsi, j'ai isolé, après une série de distillations fractionnées dans le vide, d'abord une très petite quantité de bromure de propylène qui n'avait pas réagi :

1° A 100°-103°, sous la pression de 1^{cm}, une grande quantité d'une huile très lourde qui donne à l'analyse :

Substance	0^{gr},256
AgBr	0^{gr},513

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	84,9	85,4

Le poids moléculaire déterminé à l'aide du benzène donne

Substance	4^{gr},774
Benzène	50^{gr},1
Abaissement du point de congélation	1°,69
Poids moléculaire trouvé	275
Poids moléculaire théorique	281

Nous avons donc bien un tribromopropane $C^2H^5Br^3$. Sa densité à 16° est égale à 2,365.

2° A 115°-120°, sous la pression de 3^{cm},2, passe une

petite quantité de liquide ayant également la composition d'un tribromopropane ($C^3H^5Br^3$), et a pour densité 2,455 à 16°.

3° A 135°-145°, sous la pression de $1^{cm},7$, une faible portion d'un liquide très lourd correspondant, ainsi que je le démontrerai, à un tétrabromopropane ($C^3H^4Br^4$).

Quelle est la constitution du tribromopropane passant à 100°-103°, sous 1^{cm} de pression?

A priori, en se basant sur la propriété que possède le bromure d'aluminium de créer des doubles liaisons éthyléniques, on conçoit que, dans ($CH^3 - CHBr - CH^2Br$), le départ de 1 molécule de HBr ne peut se faire entre 2 atomes de carbone que de trois façons; par conséquent, on ne pourra obtenir dans cette bromuration que trois isomères tribromés.

α. Si, en effet, le départ de HBr dans

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CH^2Br}$$

se fait avec 1 atome d'hydrogène du carbone (1) et l'atome de brome du carbone (2), on tombera sur le bromopropane (1.1) (2) $\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}$.

(1) $CH^3 - CHBr - CH^2Br = CH^3 - CH = CHBr + HBr$,

(2) $CH^2 - CH = CHBr + Br^2 = CH^3 - CHBr - CHBr^2$.

β. Si le départ de HBr se fait avec l'atome de brome du carbone (1), et l'atome d'hydrogène du carbone (2), on aura le tribromopropane (1) (2.2) $\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{CBr^2} - \underset{(1)}{CH^2Br}$.

(1) $CH^3 - CHBr - CH^2Br = CH^3 - CBr - CH^2 + HBr$,

(2) $CH^3 - CBr = CH^2 + Br^2 = CH^3 - CBr^2 - CH^2Br$.

γ. Enfin, si HBr se forme avec 1 atome de H du car-

bone (3) et l'atome de brome du carbone (2), on aura le tribromopropane (1)(2)(3) $CH^2Br - CHBr - CH^2Br$ ou tribromhydrine.

Ce dérivé tribromé, passant à 100°-103° sous la pression de 1^{cm}, bout à 200°-202° sous la pression normale avec perte d'acide bromhydrique; additionnée d'alcool à 95°, et versée sur de la poudre de zinc, cette solution produit une vive réaction; il distille une petite quantité d'un liquide bouillant sans décomposition, sous la pression normale, à 58°-59° et correspondant à la composition C^3H^5Br. C'est du propylène monobromé $CH^3 - CH = CHBr$.

Or Reboul (1) a démontré que le composé tribromé du propane susceptible de fournir ($CH^3 - CH = CHBr$), par réduction à l'aide de la poudre de zinc, était le tribromopropane (1.1), (2). J'en conclus que le corps passant à 100°-102°, sous 1^{cm} de pression, a la constitution ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$).

De plus, ce procédé peut avantageusement servir à sa préparation, car les rendements sont d'environ 65-70 pour 100 du rendement théorique par rapport à

$$(CH^3 - CHBr - CH^2Br).$$

Le liquide bouillant à 115°-120°, sous 3^{cm} de pression, passe à 218°-220° sous la pression normale en perdant de l'acide bromhydrique. Chauffé en vase clos pendant cinquante heures à 110° avec de l'acétate d'argent, il donne la triacétine de la glycérine; pour isoler cette triacétine, j'ai traité la masse par l'éther à plusieurs reprises; après évaporation de l'éther, j'ai obtenu un liquide bouillant à 267°-268° que j'ai soumis à l'action de la potasse à l'ébullition. Après refroidissement, j'ai de nouveau épuisé par

(1) REBOUL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV, p. 481.

l'éther; l'éther évaporé m'a laissé un liquide, lequel chauffé avec du bisulfate de potasse donne de l'acroléine caractérisée par son odeur. J'en conclus que ce tribromopropane doit être de la tribromhydrine

$$(CH^2Br - CHBr - CH^2Br).$$

Ce n'est là qu'un procédé de formation de ce corps, les rendements ne dépassant guère 7 à 8 pour 100 du rendement théorique.

Nous voyons que, dans cette bromuration, il ne s'est pas formé de dérivé ($CH^3 - CBr^2 - CH^2Br$).

Nous allons voir en effet ici, comme dans la chloruration, qu'en partant d'un dérivé dibromé pour arriver à un bromure supérieur, la substitution a lieu sur l'atome de carbone *le plus hydrogéné et déjà bromé.*

Bromuration du tribromopropane (1.1) (2) et de la tribromhydrine.
Préparation du tétrabromopropane (1.1)(2)(3)

$$\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}$$

281^{gr} de tribromopropane ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$), additionnés de 60^{gr} de brome, sont traités par 150^{gr} de la solution bromée de $AlBr^3$. On élève la température jusqu'à 60°-65° et, lorsque l'absorption du brome est complète, on détruit par l'eau, lave successivement à l'eau bromhydrique et à la soude. L'huile obtenue étant très lourde ne peut pas être entraînée à la vapeur d'eau. On la dissout dans 5 ou 6 fois son volume de benzène et l'on sèche cette solution au chlorure de calcium. Après dessiccation, on distille d'abord au bain-marie, pour enlever la plus grande partie du benzène, puis dans le vide. Après disparition complète du benzène, il distille tout d'abord une faible quantité de tribromopropane (1.1)(2) qui n'est pas entré

en réaction; entre 135°-145°, sous $1^{cm},7$ de pression, passe une grande quantité d'une huile très lourde qui, après plusieurs rectifications, distille à peu près tout entière à 138°-140° sous la pression de $1^{cm},7$. Soumise à l'analyse, elle donne les résultats suivants :

Matière	$0^{gr},352$
AgBr	$0^{gr},735$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	88,2	88,8

Poids moléculaire à l'aide du benzène :

Poids de benzène	$42^{gr},981$
» substance	$3^{gr},793$
Abaissement du point de congélation	$1°,22$
Poids moléculaire trouvé	354
» » théorique	360

Ce corps est donc un tétrabromopropane $C^3H^4Br^4$. Ce dérivé, refroidi à l'aide du chlorure de méthyle dans lequel on lance un courant d'air, devient visqueux, mais ne cristallise pas. Il a les mêmes propriétés, le même point d'ébullition 179°-180° sous 8^{cm} de pression que le corps obtenu en fixant du brome sur l'épidibromhydrine β

$$(CHBr = CH - CH^2Br).$$

Or l'on a

$$CHBr = CH - CH^2Br + Br^2 = CHBr^2 - CHBr - CH^2Br$$

(Lespieau, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, p. 23; 1896); ce tétrabromopropane auquel je suis arrivé est donc le tétrabromopropane (1.1)(2)(3) $\left(\underset{(3)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(1)}{CHBr^2}\right)$, sa densité à 16° = 2,738.

J'ai encore appuyé cette formule par l'expérience sui-

vante. J'ai préparé de la tribromhydrine

$$CH^2Br - CHBr - CH^2Br$$

en fixant du brome sur le bromure d'allyle

$$(CH^2 = CH - CH^2Br).$$

Cette tribromhydrine ainsi préparée a été soumise à l'action du brome en présence du bromure d'aluminium dans le but de tomber sur un tétrabromopropane.

Dans cette réaction, je suis arrivé au même dérivé tétrabromé que dans l'expérience précédente; or la tribromhydrine ($CH^2Br - CHBr - CH^2Br$) et le tribromopropane (1.1)(2) ($CH^3 - CHBr - CHBr^2$), par perte d'acide bromhydrique et fixation ultérieure de brome pour donner le même corps, ne peuvent donner que le tétrabromopropane (1.1, 2, 3). Cette dernière preuve confirme encore la formule

$$CH^2Br - CHBr - CHBr^2$$

du tétrabromopropane bouillant à 138°-140° sous $1^{cm},7$ de pression. Ce procédé peut servir à sa préparation, car les rendements sont voisins de 60-65 pour 100 du rendement théorique, soit qu'on parte de

$$CH^3 - CHBr - CHBr^2 \quad \text{ou} \quad CH^2Br - CHBr - CH^2Br.$$

140^{gr} de l'un quelconque de ces corps donnent, en effet, 120^{gr} de dérivé tétrabromé; cette expérience nous montre que par cette méthode de bromuration, lorsqu'on part d'un dérivé tribromé de formule générale

$$(R - CHBr - CHBr^2)$$

pour tomber sur un dérivé tétrabromé, *la substitution de l'atome de brome se fait sur l'atome de carbone qui ne renferme pas encore d'halogène ici sur* R.

Le tétrabromopropane (1.1) (2) (3)

$$CH^2Br - CHBr - CHBr^2,$$

soumis à son tour à l'action du brome en présence de $AlBr^3$, donne facilement à 65°-70° un pentabromopropane $C^3H^3Br^5$ bouillant à 165°-175° sous la pression de $1^{cm},7$; soumis à l'action du froid ce corps ne cristallise pas. Ayant eu assez peu de matière entre les mains il m'a été impossible d'en déterminer la constitution. Néanmoins, si l'on procède en s'appuyant sur les expériences précédentes par induction, on voit que, en présence de $AlBr^3$, l'atome de carbone qui se brome le plus difficilement est celui qui renferme le moins d'hydrogène dans

$$\underset{(1)}{CH^2Br} - \underset{(2)}{CHBr} - \underset{(3)}{CHBr^2};$$

c'est le carbone (2) ou carbone central. Il s'ensuit que dans le tétrabromopropane (1.1) (2) (3) la substitution doit s'effectuer dans le carbone (3) pour donner le pentabromopropane (1.1) (2) (3.3)

$$CHBr^2 - CHBr - CHBr^2.$$

CHAPITRE III.

SÉRIE DU BUTANE.

Bromuration du méthyl (2) bromopropane (1).
Préparation du méthyl (2) tribromopropane (2) (1.1).

$$\underset{(3)}{CH^3} - \underset{(2)}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}}Br - \underset{(1)}{CHBr^2}.$$

Je suis parti du bromure d'isobutyle $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH^2Br$

obtenu de la façon suivante : j'ai saturé d'acide bromhydrique gazeux de l'alcool isobutylique $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH^2OH$ à la température de 0°. Cette solution a été chauffée au bain d'huile à 130°-140°, dans des matras de Wurtz scellés, et cela pendant cinq heures. Après refroidissement on ouvre le matras, on enlève la couche de bromure formée, on la sèche, on distille en prenant ce qui passe exactement à 90°-92°.

Dans le ballon porté à 50°-55° on place 200^{gr} de méthyl (2) bromopropane (3) $(\overset{(3)}{CH^3}-\overset{(2)}{\underset{\displaystyle CH^3}{CH}}-\overset{(1)}{CH^2Br})$ et à l'aide de l'entonnoir à brome, on ajoute, en mince filet et en ayant soin d'agiter continuellement, 60^{gr} de la solution bromée de bromure d'aluminium, puis de la même façon 300^{gr} de brome sec. Le dégagement d'acide bromhydrique s'effectue d'une façon très rapide, si bien que l'opération est vite terminée.

Lorsque tout le brome est absorbé, on détruit comme d'ordinaire, on lave, sèche et distille dans le vide. A côté d'un peu de bromure d'isobutyle qui n'est pas entré en réaction, on recueille tout d'abord, entre 74° et 80° sous 1^{cm}, 5 de pression, une très faible quantité de bromure d'isobutylène $(CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{CBr}-CH^2Br)$. Mais la plus grande partie du résultat de cette bromuration passe à 110°-113° sous 1^{cm}, 5 de pression ; on recueille de 105° à 117° ; l'analyse donne :

Matière	0^{gr}, 262
Ag Br	0^{gr}, 505

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	81,5	81,8

Poids moléculaire.

Poids de benzène	$40^{gr},35$
» substance	$2^{gr},47$
Abaissement	$1°,04$
Poids moléculaire trouvé	290
» théorique	296

Cette analyse montre que ce corps est un dérivé tribromé ($C^4H^7Br^3$); sa densité prise à 16° égale 2°,188.

1° Traitons ce bromure ($C^4H^7Br^3$) par un excès de potasse alcoolique au réfrigérant ascendant, nous obtenons un corps qui bout à 155° sous la pression normale et donne à l'analyse :

Matière	$0^{gr},214$
AgBr	$0^{gr},378$

d'où, en centièmes,

Trouvé.	Calculé.
$74^{gr},5$	$74^{gr},76$

Ce corps est donc un dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$.

Quelle est sa constitution? Caventou (1) d'une part, Norton et Williams (2) d'autre part, ont montré qu'en fixant du brome sur le bromure d'isocrotonyle

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH\,Br$$

on arrivait à un tribromoisobutane qui répondait évidemment à

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br - CH\,Br^2.$$

Or ce dernier dérivé, traité par un excès de potasse al-

(1) Caventou, *Ann. der Chem. Liebig*, t. CXXVII, p. 93.
(2) Norton et Williams, *Am. Chem.*, t. IX, p. 89.

coolique au réfrigérant ascendant, donne un dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$ qui a les mêmes propriétés et le même point d'ébullition (155°) que celui que j'ai obtenu. Ce dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$, de même que celui que j'ai eu, additionné d'un excès de brome et exposé au soleil, donne des cristaux de tétrabromoisobutane fondant à 205°. Cette concordance me permet de dire que le dérivé tribromé que j'ai obtenu dans la bromuration précédente est le méthyl (2) tribromopropane (2, 1.1)

$$\overset{(3)}{CH^3}-\overset{(2)}{C}Br(\overset{(2)}{CH^3})-\overset{(1)}{CH}Br^2$$

C'est là, en outre, un bon procédé de préparation de ce dérivé, car 216^{gr} de bromure C^4H^9Br m'ont fourni 180^{gr} de tribromure $C^4H^7Br^3$, ce qui fait un rendement d'environ 60-65 pour 100.

2° Entre 128°-125°, sous 2^{cm},6 de pression, pour une petite quantité d'un bromure donnant à l'analyse

Matière	0^{gr},226
AgBr	0^{gr},435

d'où, en centièmes :

Trouvé.	Calculé.
81,3	81,8

Ce corps est donc un tribromoisobutane $C^4H^7Br^3$, isomère du précédent.

3° Au-dessus de 140°, sous la même pression, pour une petite quantité d'un corps lourd que je vais démontrer être un tétrabromure d'isobutane.

Remarque. — J'ai essayé, par ce procédé, en partant de

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)CH-CH^2Br$$

et en observant les proportions de l'équation suivante :

$$C^4H^9Br + Br^2 = HBr + C^4H^8Br^2,$$

à obtenir le méthyl (2) dibromopropane (1)(2)

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br - CH^2Br.$$

Je dois dire que j'ai complètement échoué, malgré les nombreuses tentatives que j'ai faites, soit en abaissant la température, soit en variant les proportions de bromure d'aluminium.

Préparation du bromure d'isobutylène

$$CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle |}{C}}Br - CH^2Br.$$

J'ai alors songé à employer comme agent de bromuration le chlorure d'aluminium. Pour cela, à 200^{gr} de bromure d'isobutyle, préparé comme il a été déjà indiqué, sont placés dans le ballon maintenu à la température du laboratoire avec 334^{gr} de brome également dépourvu de toute trace d'eau. Puis, à l'aide d'un tube à large diamètre, on fait tomber dans le ballon, souvent agité, du chlorure d'aluminium anhydre et finement pulvérisé, et cela par fractions de 0^{gr},20 à 0^{gr},30, toutes les cinq minutes, jusqu'à ce qu'on ait un dégagement régulier d'acide bromhydrique.

La réaction est, en général, très vive; aussi est-il nécessaire, dans le cas où la masse menacerait de passer dans le réfrigérant, de refroidir le ballon avec de la glace. Cette réaction est terminée en moins de deux heures; on détruit par l'eau bromhydrique comme à l'ordinaire, on sèche et l'on distille dans le vide.

La plus grande partie de cette huile passe entre 70°-80°, sous 1^{cm},5 de pression. Ce corps redistille à la pres-

sion normale, passe avec perte d'acide bromhydrique à 148°-149°.

Ce corps donne à l'analyse :

Matière	0,21
AgBr	0,365

d'où, en centièmes :

Trouvé.	Calculé.
73,9	74,0

Nous avons donc du dibromoisobutane $C^4H^8Br^2$.

En partant de 137gr de bromure d'isobutyle, je suis arrivé à 115° de bromoisobutane, ce qui fait un rendement de 50 pour 100 environ.

Bromuration du méthyl (2) tribromopropane (2.11).

$$\underset{(3)}{CH^3}-\underset{(2)}{\underset{CH^3}{C}}Br-\underset{(1)}{CH}Br^2$$

200gr de $[(CH^3)=CBr-CHBr^2]$ additionnés de 108gr de brome, le tout dépourvu de toute trace d'eau, sont placés dans le ballon porté à 60°. A l'aide d'un tube à gros diamètre passant dans le bouchon du ballon, on ajoute, par petites portions de 0gr,20 à 0gr,30, toutes les cinq minutes, du chlore d'aluminium anhydre et bien pulvérisé jusqu'à ce que l'on ait un dégagement régulier de HBr. La réaction, une fois amorcée, se continue d'elle-même très rapidement; aussi est-il nécessaire de remplacer le bain à 60° par de l'eau à la température ordinaire ou, si cela est nécessaire, par de l'eau glacée.

Lorsque tout le brome est absorbé, c'est-à-dire au bout d'une heure environ, on détruit par l'eau additionnée d'acide bromhydrique, on lave à plusieurs reprises, on dissout dans le benzène et l'on sèche cette solution au chlorure de calcium. On distille d'abord au bain-marie afin d'enlever la plus grande partie du benzène pris dans le vide à l'aide d'un matras d'essayeur. Après élimination

complète du benzène, on obtient tout d'abord un peu de tribromonobutane qui ne s'est pas bromé entre 157°-170° (la plus grande partie entre 159°-164° sous $1^{cm},2$ de pression), un liquide très lourd qui donne à l'analyse :

Matière	$0^{gr},217$
AgBr	$0^{gr},437$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	$85^{gr},58$	$85^{gr},56$

Poids moléculaire.

	gr
Poids de benzène	50,901
Poids de substance	2,588
Abaissement	0,67

	Trouvé.	Théorie.
Poids moléculaire	370	374

Ce corps est donc un tétrabromoisobutane $C^4H^6Br^4$, dont la constitution doit répondre à

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\rangle C Br - CH Br^2,$$

ce tétrabromure étant liquide n'a donc pas la constitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!\rangle C Br - C Br^3.$$

Ce dernier étant solide et fondant à 205° par élimination, on arrive à la constitution précédente

$$\overset{(3)}{CH^2Br} - \overset{(2)}{\underset{CH}{C}}Br - \overset{(1)}{CH}Br^2;$$

sa densité, prise à 16°, est égale à 2,557.

C'est là, en outre, un bon moyen de préparation de ce corps, car, en partant de 250^{gr} de tribromonobutane $C^4H^7Br^3$, j'ai obtenu 231^{gr} de dérivé tétrabromé, ce qui fait environ 60°-65° du rendement théorique.

Pour toutes ces préparations, il est bon de se placer

sous une hotte à bon tirage, car beaucoup de ces corps piquent fortement les yeux.

CHAPITRE IV.

SÉRIE DU PENTANE.

Dans cette série je suis parti du bromure d'amyle correspondant à l'alcool amylique inactif. Pour obtenir ce corps je me suis servi de l'alcool amylique rectifié du commerce, qui, on le sait, est un mélange d'alcool inactif et actif, le premier en plus grande abondance. J'ai transformé ce mélange en bromure par l'action du brome et du phosphore. J'ai ainsi obtenu un mélange de bromure $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2Br$ et $CH^3-CH^2-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2Br$, que j'ai soumis à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Lebel et Henninger à huit boules. Après une série de rectifications j'ai recueilli le liquide passant à 120° sous la pression normale : c'est le dérivé correspondant à l'alcool amylique inactif (1), c'est-à-dire $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH^2Br$.

Bromuration du bromure d'isoamyle. — Dans le ballon maintenu à la température du laboratoire on place 200^{gr} de bromure d'isoamyle avec 200^{gr} de brome, puis à l'aide d'un tube à large diamètre on fait tomber du chlorure d'aluminium par fractions de 0^{gr},25, 0^{gr},30 toutes les cinq minutes environ. Au bout de quelques instants la réaction ne tarde pas à se déclarer, très vive avec un dégagement torrentiel d'acide bromhydrique. Si le dégagement de chaleur est trop grand on refroidit avec de l'eau glacée. La réaction est terminée en moins d'une heure. Lorsque tout

(1) BALBIANO, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 27.

le brome a disparu, on voit le fond du ballon recouvert d'un abondant dépôt blanc. On ajoute alors de l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium. On filtre à la trompe afin de séparer les cristaux obtenus. On les lave à l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, à la soude faible, à l'eau distillée, puis à l'alcool. On les sèche entre des doubles de papier filtre et on les fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène. On obtient ainsi de très beaux cristaux qui fondent à 112° et donnent à l'analyse :

Matière	$0^{gr},235$
AgBr	$0^{gr},475$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Br	85,6	85,9

Poids moléculaire.

Poids de benzène	$37^{gr},539$
Poids de matière	$1^{gr},976$
Abaissement	$0°,56$

	Trouvé.	Théorique.
Poids moléculaire	460	467

Cette analyse nous montre que ce corps est un pentabromopentane $C^5H^7Br^5$.

Dans cette réaction il ne s'est formé que ce pentabromopentane, car le liquide qui provient également de cette réaction est du bromure d'isoamyle inattaqué.

CHAPITRE V.

SÉRIE DE L'HEXANE.

Préparation du bromure d'hexyle $C^6H^{13}Br$. — Pour préparer le bromure d'hexyle, j'ai dû tout d'abord préparer l'iodure correspondant par réduction de la mannite $C^6H^{14}O^6$, au moyen de l'acide iodhydrique

$$C^6H^{14}O^6 + 11\,HI = C^6H^{13}I + 6\,H^2O + 10\,I.$$

L'opération a été effectuée dans une cornue de 1^{lit} avec allonge effilée dont l'extrémité s'engage dans le tube d'un réfrigérant descendant. On chauffe la cornue au bain de sable et, pendant la réaction, on fait passer un *rapide* courant de CO^2.

On introduit dans la cornue un mélange intime de 60^{gr} de mannite et de 45^{gr} de phosphore rouge sur lequel on verse 300^{cc} d'acide iodhydrique distillant à 126°-127°; on fait passer le courant de CO^2 au sein du mélange et l'on chauffe de manière à obtenir une distillation à raison de deux ou trois gouttes par seconde. En une heure, la réaction est terminée, et l'on recueille 36^{cc} d'iodure plus ou moins rouge. On le sépare par décantation de l'acide iodhydrique, qui a distillé en même temps.

On laisse refroidir la cornue et l'on y verse l'acide iodhydrique qui a distillé, on y introduit ensuite un mélange intime de 30^{gr} de mannite et de 25^{gr} de phosphore rouge, puis 30^{gr} d'iode et 20^{cc} d'acide iodhydrique, et l'on chauffe de nouveau en faisant passer un courant de CO^2; après trois quarts d'heure on recueille de nouveau 25^{cc} d'iodure peu coloré. On peut continuer alors par additions successives de 40^{gr} de mannite, 10^{gr} de phosphore rouge, 30^{gr} d'iode et 20^{cc} d'acide iodhydrique neuf, en réajoutant en outre chaque fois l'acide iodhydrique qui a distillé. On recueille chaque fois 30^{cc} à 40^{cc} d'iodure plus ou moins rouge.

Remarque. — Les additions successives de phosphore et d'iode sont destinées à produire (HI) capable de saturer l'eau résultant de la réaction et l'on remplace l'iode contenu dans l'iodure d'hexyle formé.

Purification. — Pour purifier l'iodure brut précédemment obtenu, on le traite par une solution alcaline, puis par l'eau, et l'on distille en présence d'un courant de vapeur d'eau. A cet effet, on ajoute à l'iodure son volume d'eau et un peu de phosphore rouge; on fait descendre le tube amenant la vapeur jusqu'au niveau de l'iodure et

l'on chauffe modérément au bain de sable pour faciliter la montée de l'iodure au-dessus de l'eau. On décante l'iodure qui est entraîné, on le sèche et l'on distille sous pression réduite en prenant ce qui passe à 120°-130° sous 20^{cm} de pression. L'iodure ainsi obtenu est incolore et distille à 166°-167° à la pression ordinaire.

A l'aide de l'iodure pur ainsi obtenu, on prépare le bromure d'hexyle ($C^6H^{13}Br$). Voici comment j'ai opéré : dans 250^{gr} d'alcool on fait dissoudre 60^{gr} de bromure cuivrique et l'on ajoute peu à peu en agitant 50^{gr} d'iodure d'hexyle. Le tout étant placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au bain-marie pendant une heure. Au bout de ce temps on filtre pour déposer les sels métalliques formés. Le liquide obtenu est traité par l'eau qui sépare le bromure d'hexyle. Celui-ci est lavé à l'eau, à la potasse, et séché sur du $CaCl^2$. Ce liquide, rectifié avec un tube à boules, passe entre 141° et 144°. Il possède une odeur faible et agréable; il est incolore, mais il se colore en rose avec le temps. Soumis à l'analyse, il m'a donné :

Matière	0^{gr},225
AgBr	0^{gr},255

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Br	48,13	48,48

Bromuration du bromure d'hexyle $C^6H^{13}Br$. — 100^{gr} de bromure d'hexyle $C^6H^{13}Br$, obtenu comme je l'ai indiqué, ont été placés dans un ballon de 300^{cc}, surmonté d'un réfrigérant ascendant, avec 250^{gr} de brome bien sec. A l'aide d'un tube à gros diamètre passant dans le bouchon j'ai ajouté toutes les cinq minutes environ, par fractions de 0^{gr},40, 0^{gr},50, 4^{gr} à 5^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé. Le dégagement d'acide bromhydrique se fait très nettement à froid; mais, afin de l'activer vers la fin de la réaction, on chauffe le ballon au

bain-marie à 65°-70°. Lorsque tout le brome est absorbé, on obtient un liquide noir très lourd qu'on jette dans l'eau chlorhydrique, lave à la soude faible et à l'eau distillée.

On le dissout dans le benzène et l'on sèche cette solution au chlorure de calcium. On distille le benzène au bain-marie, puis le résidu est soumis à la distillation fractionnée dans le vide (sans réfrigérant). La plus grande partie du résultat de cette bromuration passe sous 1^{cm} de pression vers 185°-200° et se solidifie à la température ordinaire. Si cette solidification se fait attendre on le refroidit à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin.

Les cristaux ainsi obtenus sont essorés à la trompe, lavés à l'eau distillée, à l'alcool et séchés entre des doubles de papier buvard. On les fait cristalliser dans le benzène. On obtient ainsi des cristaux qui fondent à 163°-165° et donnent à l'analyse :

Substance	$0^{gr},223$
AgBr	$0^{gr},421$

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Br	80,23	80,14

Poids moléculaire.

Poids de benzène	$29^{gr},467$
» matière	$1^{gr},392$
Abaissement	0°,60

	Trouvé.	Théorique.
Poids moléculaire	396^{gr}	402^{gr}

Ce dérivé est donc un tétrabromohexane.

$C^6H^{10}Br^4$.

CONCLUSIONS.

Je crois utile pour terminer mon travail de mettre en relief les principaux résultats auxquels je suis arrivé par cette nouvelle méthode de préparation des carbures d'hydrogène chlorés et bromés de la série acyclique.

J'ai montré que :

Le chlorure et le bromure d'aluminium anhydres étaient dans la série acyclique des adjuvants pour la chloruration et la bromuration, parce qu'ils créaient tous deux, sur les carbures d'hydrogène chlorés ou bromés de cette série, des *doubles liaisons éthyléniques;* c'est-à-dire que le départ d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, d'où résultaient ces doubles liaisons, avait lieu sous l'influence de l'un quelconque de ces agents, aux dépens d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'halogène placés respectivement sur deux atomes de carbone voisins d'une même molécule d'un carbure d'hydrogène saturé chloré ou bromé (afin de faciliter ces conclusions, je ne parlerai que de la méthode de chloruration; tout ce qui sera dit à propos de celle-ci s'appliquera à la méthode de bromuration).

Voici l'équation générale qui rend compte de l'explication donnée précédemment :

$$C^nH^{2n+1} - CH^2 - CH^2Cl = C^nH^{2n+1} - CH = CH^2 + HCl.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant à la fin de la chloruration sous le même état chimique qu'au début, son rôle se borne à un simple rôle de présence. Pour expliquer ce *rôle de présence,* j'ai émis l'hypothèse qu'il donnait tout d'abord avec le carbure d'hydrogène chloré, par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique aux dépens d'un (Cl) de $AlCl^3$ et d'un atome d'hydrogène du carbure (atome d'hydrogène placé sur l'atome de carbone voisin de celui qui contient l'atome de chlore), un *composé organo-*

métallique

$$C^nH^{2n+1} - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3$$
$$= C^nH^{2n+1} - \underset{\displaystyle CH^2Cl}{\underset{|}{CH}} - AlCl^2 + HCl,$$

puis ce dérivé organométallique se décompose pour régénérer le chlorure d'aluminium et un carbure à double liaison éthylénique suivant le mécanisme que voici :

$$C^nH^{2n+1} - \overset{\displaystyle CH^2\,Cl}{\underset{|}{CH}} - \overset{\displaystyle AlCl^2}{\underset{|}{\;}} = C^nH^{2n+1} - CH = CH^2 + AlCl^3.$$

Le chlorure d'aluminium se trouvant ainsi constamment régénéré, on conçoit qu'une quantité relativement très faible de ce corps suffise à transformer de grandes quantités de chlorure organique.

La création de ces chaînes éthyléniques paraît indépendante de la quantité de chlorure d'aluminium et ne semble être fonction que de la température à laquelle on porte le mélange $[C^nH^{2n+1} - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3]$.

Cette température est à son tour fonction de la longueur de la chaîne du carbure chloré considéré, c'est-à-dire dans la formule générale $(C^nH^{2n+1} - CH^2 - CH^2Cl)$ de (n).

Nous avons vu en effet que :

Pour une même quantité de dérivé chloré et de chlorure d'aluminium anhydre, la température de chloruration de deux dérivés chlorés analogues de deux séries différentes, est en raison inverse de la longueur de la chaîne de ces carbures.

En d'autres termes, si

T est la température de chloruration du carbure $C^nH^{2n+1}Cl$,
T' » » $C^{n'}H^{2n'+1}Cl$,

si

$$n' > n,$$

on a

$$T' < T.$$

Sachant, d'une part, que les carbures éthyléniques fixent directement les halogènes chlorés du brome et me basant, d'autre part, sur la propriété du chlorure d'aluminium de créer sur les carbures d'hydrogène chlorés gras des doubles liaisons, j'ai fondé, à l'aide de ce puissant agent de synthèse, une méthode de chloruration applicable à toute la série acyclique.

On conçoit en effet que si dans un carbure d'hydrogène saturé chloré, porté à une température convenable et additionné d'une petite quantité de chlorure d'aluminium, on fait arriver un courant de chlore, cet halogène rompra les doubles liaisons au fur et à mesure de leur formation pour donner un dérivé chloré renfermant un atome de chlore de plus que celui d'où l'on est parti.

Voici les équations qui en rendent compte :

$$C^nH^{2n+1} - CH^2 - CH^2Cl + AlCl^3 = C^nH^{2n+1} - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 + HCl,$$

$$C^nH^{2n+1} - CH(CH^2Cl) - AlCl^2 = C^nH^{2n+1} - CH = CH^2 + AlCl^3,$$

$$C^nH^{2n+1} - CH = CH^2 + Cl^2 = C^nH^{2n+1} - CHCl - CH^2Cl.$$

D'une façon générale, en prenant pour point de départ un dérivé à (m) atomes de chlore, on arrive à un composé en renfermant $(m + 1)$

$$C^nH^{(2n+2-m)}Cl^m + Cl^2 = C^nH^{[2n+2-(m+1)]}Cl^{m+1} + HCl.$$

A priori, il semble que, par cette méthode, la création de chaînes éthyléniques continuant à se faire sur les dérivés chlorés au fur et à mesure de leur formation, l'on obtienne en définitive un mélange complexe de corps polychlorés.

Il n'en est rien, la création de chaînes éthyléniques pour deux dérivés chlorés supérieurs d'une même série est, elle aussi, fonction de la température ; si bien qu'on peut énoncer la loi suivante :

La température de chloruration de deux dérivés inégalement chlorés d'une même série est en raison directe du nombre d'halogènes contenus dans ces deux corps.

D'une façon générale : si T est la température de chloruration du dérivé $C^nH^{(2n+2-m)}Cl^m$ pour arriver à

$$C^nH^{[2n+2-(m+1)]}Cl^{m+1},$$

si T' est la température de chloruration du dérivé $C^nH^{(2n+2-m')}Cl^{m'}$ pour arriver à

$$C^nH^{[2n+2-(m'+1)]}Cl^{m'+1},$$

si

$$m' > m,$$

on a

$$T' > T.$$

De telle sorte que, si l'on prend comme point de départ le dérivé $C^nH^{(2n+2-m)}Cl^m$ pour arriver au corps

$$C^nH^{[2n+2-(m+1)]}Cl^{m+1},$$

il faudra chlorer le mélange $[C^nH^{(2n+2-m)}Cl^m + HCl^3]$ à une température T déterminée par l'expérience; à cette température et arrêtant le courant de chlore au moment convenable, on aura presque exclusivement surtout pour les séries inférieures, le dérivé $C^nH^{[2n+2-(m+1)]}Cl^{m+1}$.

Telles sont les règles qui régissent la méthode de chloruration et de bromuration qui a fait l'objet de ce travail. Cette méthode pour être applicable dans la série acyclique exige comme point essentiel un chlorure organique ayant *au moins deux atomes de carbone*, afin qu'il y ait possibilité d'une double liaison éthylénique. Dans la série du méthane une telle liaison étant impossible à créer, cette méthode ne peut pas s'y appliquer.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XX (7e SÉRIE).

Pages.

Sur une méthode générale pour le dosage des divers corps simples contenus dans les composés organiques; par M. BERTHELOT 5

Sur l'explosion du chlorate de potasse; par M. BERTHELOT. 11

Sur la vitesse de détonation de l'acétylène; par M. BERTHELOT et LE CHATELIER 15

Études sur le triméthylène; par M. BERTHELOT 27

Sur la simultanéité des phénomènes d'oxydation et des phénomènes d'hydratation accomplis aux dépens des principes organiques sous les influences réunies de l'oxygène libre et de la lumière (expériences par l'éther éthylique); par M. BERTHELOT 42

Remarques sur la formation de l'alcool et de l'acide carbonique et sur l'absorption de l'oxygène par les tissus des plantes; par M. BERTHELOT 57

Recherches cryoscopiques et ébullioscopiques; par MM. A. BATTELLI et A. STEFANINI 64

Recherches qualitatives du baryum, du strontium et du calcium. Action du chlorure d'ammonium sur le chromate de strontium; par M. ERNEST DUMESNIL 125

Quelques considérations sur l'isomérie dans la série aromatique; par M. ŒCHSNER DE CONINCK 136

Déterminations thermochimiques. Amygdaline, acide cholalique, conicine; par M. BERTHELOT 145

Thermochimie de l'acide lactique; par MM. BERTHELOT et DELÉPINE 149

Sur les radicaux métalliques composés ; dérivés du mercure; par M. BERTHELOT 158

Thermochimie. Sur les éthylènediamines; par M. BERTHELOT 163

Pages

Recherches sur la série urique; par M. BERTHELOT 189

Recherches sur l'isomérie des dérivés sulfocyaniques; par M. BERTHELOT 197

Recherches sur l'oxydation en liqueur alcaline des sels de cobalt et de cérium; par M. ANDRÉ JOB 205

Nouvelle méthode de mesure des durées infinitésimales. Analyse de la disparition des phénomènes électro-optiques; par MM. H. ABRAHAM et J. LEMOINE 264

Note rectificative relative au Mémoire sur la recherche qualitative du baryum, du strontium et du calcium; par M. ERNEST DUMESNIL 288

Recherches théoriques sur les déformations électriques des diélectriques solides isotropes; par M. P. SACERDOTE 289

Sur les chaleurs de neutralisation fractionnée de l'acide carbonylferrocyanhydrique comparées à celles de l'acide ferrocyanhydrique; par M. J.-A. MULLER 377

Recherches sur les vapeurs qu'émettent les deux variétés d'iodure mercurique et la température de leurs transformations réciproques; par M. D. GERNEZ 384

Sur un nouvel alcool terpénique, le pinéol, et sur ses dérivés; par M. P. GENVRESSE 395

Sur les anhydrides mixtes de l'acide formique; par M. A. BÉHAL 411

Sur la préparation et les propriétés de deux borures de silicium SiB^3 et SiB^6; par MM. HENRI MOISSAN et ALFRED STOCK 433

Théorie moléculaire des gaz. Diffusion du mouvement et de l'énergie; par M. MARCEL BRILLOUIN 440

Nouvelle méthode générale de préparation des carbures d'hydrogène chlorés, bromés et chlorobromés de la série acyclique; par M. A. MOUNEYRAT 485

Table des matières du tome XX de la 7e série 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT DE LA 7e SÉRIE.

2807 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.